

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

18/9/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI

(c)1998 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007205138

WPI Acc No: 87-202147/198729

XRAM Acc No: C87-084526

XRPX Acc No: N87-151079

Heat developable photosensitive material - includes silver halide

emulsion layer(s) contg. 1H-pyrazolo (3,2-c)-S-triazole deriv.

Patent Assignee: KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD (KONS ); KONICA KK (KONS )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC
-----------	------	------	-------------	------	------	----------

JP 62129851	A	19870612	JP 85269869	A	19851130	
-------------	---	----------	-------------	---	----------	--

198729 B

JP 93073224	B	19931013	JP 85269869	A	19851130	G03C-008/40
-------------	---	----------	-------------	---	----------	-------------

199344

Priority Applications (No Type Date): JP 85269869 A 19851130

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 62129851	A		30			
JP 93073224	B		31	Based on		JP 62129851

Abstract (Basic): JP 62129851 A

Heat developable photosensitive material contains  
1H-pyrazolo(3,2-C)-S-triazole compound having a removable gp.  
at the  
seventh position, in at least one of the silver halide  
emulsion layers  
on the base.

The 1H-pyrazolo(3,2,-C)-S-triazole compound is of formula  
(I):

(where X is a gp. removable during coupling reaction, R1 and  
R2 are

each H, halogen, alkyl, aryl, alkoxy, aryloxy, amino,  
acylamino, ureido

or heterocyclic residual gp.). X is e.g. halogen atom such as  
fluorine,

chlorine, bromine, etc., or the group of formula -A-B (II)  
(where A is

connecting group including N, or O removable at coupling  
reaction, and

B is alkyl, aryl, alkylamino, arylamino, heterocyclic gp.,  
group

condensed with A or polymer residual gp.).

USE/ADVANTAGE - Fogging by heat as heat development can  
be reduced,  
and image of clear colour can be obt'd.. Image of high density  
without  
fogging can be obt'd..

0/0

Title Terms: HEAT; DEVELOP; PHOTSENSITISER; MATERIAL; SILVER;  
HALIDE;

EMULSION; LAYER; CONTAIN; PYRAZOLO; TRIAZOLE; DERIVATIVE

Derwent Class: E13; G06; P83

International Patent Class (Main): G03C-008/40

International Patent Class (Additional): G03C-001/34; G03C-007/00

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): E06-D09; E24-B; E26-A02; G06-C08;

G06-C14; G06-H03

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* B614 B615 B701 B702 B711 B712 B713 B720 B741 B742 B743  
B744 B815

B831 B832 B833 B834 C216 C316 D000 D011 D012 D013 D014  
D015 D016

D019 D022 D029 D601 D611 D621 D622 D699 D700 D711 D750  
D810 D899

D970 D999 E600 E610 E699 F010 F011 F012 F013 F014 F015  
F016 F019

F020 F021 F029 F111 F113 F199 F211 F299 F421 F422 F423  
F431 F433

F499 F511 F512 F521 F522 F523 F541 F553 F570 F599 F630  
F653 G001

G002 G010 G011 G012 G013 G014 G015 G018 G019 G020 G021  
G022 G029

G030 G033 G034 G035 G036 G037 G038 G039 G040 G050 G100  
G111 G112

G113 G221 G299 G552 G553 G562 G563 G599 H100 H101 H102  
H103 H121

H122 H123 H161 H162 H163 H181 H182 H183 H201 H202 H203  
H211 H212

H213 H321 H322 H323 H341 H342 H343 H361 H362 H363 H381  
H382 H383

H401 H402 H403 H404 H405 H441 H442 H443 H444 H461 H462  
H463 H464

H481 H482 H483 H484 H521 H522 H523 H541 H542 H543 H561  
H562 H563

H581 H582 H583 H584 H589 H592 H594 H596 H598 H599 H714  
H715 H721

H722 H723 H731 H732 J011 J012 J013 J014 J111 J112 J113  
J131 J132

J133 J151 J152 J153 J171 J172 J173 J211 J212 J221 J222  
J231 J232

J241 J242 J251 J252 J261 J262 J271 J272 J273 J311 J312  
J321 J322

J331 J332 J341 J342 J351 J352 J361 J362 J371 J372 J373  
 J521 J522  
 J523 J581 J582 J583 K351 K352 K353 K399 K431 K432 K441  
 K442 K499  
 L142 L143 L144 L145 L199 L355 L399 L432 L461 L463 L471  
 L472 L499  
 L532 L560 L599 L910 L930 L941 L960 L970 L999 M113 M115  
 M116 M119  
 M121 M122 M123 M124 M125 M126 M129 M131 M132 M135 M136  
 M137 M139  
 M141 M142 M143 M147 M148 M149 M150 M210 M211 M212 M213  
 M214 M215  
 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233  
 M240 M250  
 M262 M271 M272 M273 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313  
 M314 M315  
 M316 M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M334 M340 M342  
 M343 M344  
 M349 M351 M353 M362 M371 M372 M373 M381 M383 M391 M392  
 M393 M411  
 M412 M423 M511 M512 M513 M520 M521 M522 M523 M530 M531  
 M532 M533  
 M540 M541 M542 M543 M781 M903 Q311 Q345 R022 R043 00061  
 00094 00096  
 40030

Chemical Fragment Codes (M4):

\*02\* B614 B615 B701 B702 B711 B712 B713 B720 B741 B742 B743  
 B744 B815  
 B831 B832 B833 B834 C216 C316 D000 D011 D012 D013 D014  
 D015 D016  
 D019 D022 D029 D601 D611 D621 D622 D699 D700 D711 D750  
 D810 D899  
 D970 D999 E600 E610 E699 F010 F011 F012 F013 F014 F015  
 F016 F019  
 F020 F021 F029 F111 F113 F199 F211 F299 F421 F422 F423  
 F431 F433  
 F499 F511 F512 F521 F522 F523 F541 F553 F570 F599 F630  
 F653 G001  
 G002 G010 G011 G012 G013 G014 G015 G018 G019 G020 G021  
 G022 G029  
 G030 G033 G034 G035 G036 G037 G038 G039 G040 G050 G100  
 G111 G112  
 G113 G221 G299 G552 G553 G562 G563 G599 H100 H101 H102  
 H103 H121  
 H122 H123 H161 H162 H163 H181 H182 H183 H201 H202 H203  
 H211 H212  
 H213 H321 H322 H323 H341 H342 H343 H361 H362 H363 H381  
 H382 H383  
 H401 H402 H403 H404 H405 H441 H442 H443 H444 H461 H462  
 H463 H464

H481 H482 H483 H484 H521 H522 H523 H541 H542 H543 H561  
H562 H563  
H581 H582 H583 H584 H589 H592 H594 H596 H598 H599 H714  
H715 H721  
H722 H723 H731 H732 J011 J012 J013 J014 J111 J112 J113  
J131 J132  
J133 J151 J152 J153 J171 J172 J173 J211 J212 J221 J222  
J231 J232  
J241 J242 J251 J252 J261 J262 J271 J272 J273 J311 J312  
J321 J322  
J331 J332 J341 J342 J351 J352 J361 J362 J371 J372 J373  
J521 J522  
J523 J581 J582 J583 K351 K352 K353 K399 K431 K432 K441  
K442 K499  
L142 L143 L144 L145 L199 L355 L399 L432 L461 L463 L471  
L472 L499  
L532 L560 L599 L910 L930 L941 L960 L970 L999 M113 M115  
M116 M119  
M121 M122 M123 M124 M125 M126 M129 M131 M132 M135 M136  
M137 M139  
M141 M142 M143 M147 M148 M149 M150 M210 M211 M212 M213  
M214 M215  
M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233  
M240 M250  
M262 M271 M272 M273 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313  
M314 M315  
M316 M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M334 M340 M342  
M343 M344  
M349 M351 M353 M362 M371 M372 M373 M381 M383 M391 M392  
M393 M411  
M412 M423 M511 M512 M513 M520 M521 M522 M523 M530 M531  
M532 M533  
M540 M541 M542 M543 M781 M903 Q311 Q345 R022 R043 W003  
W030 W031

W032 W033 W034 W124 W311 00061 00094 00096 40030

Ring Index Numbers: 00061; 00094; 00096; 40030

?s pn= jp 60140241

S19 1 PN= JP 60140241

?t 19/9/1

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-129851

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

G 03 C 7/00  
1/34

識別記号

3 5 1

庁内整理番号

8205-2H  
T-8205-2H

⑭ 公開 昭和62年(1987)6月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全30頁)

⑮ 発明の名称 熱現像感光材料

⑯ 特 願 昭60-269869

⑰ 出 願 昭60(1985)11月30日

⑱ 発 明 者	立 花 喜 美 江	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	杉 中 俊 二	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	駒 村 大 和 良	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	大 屋 秀 信	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑲ 出 願 人	小西六写真工業株式会 社	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	
⑳ 代 理 人	弁理士 市之瀬 宮夫		

明 細 書

1. 発明の名称

熱現像感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上のハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が、7位に脱離可能な基をもつ、1H-ピラゾロ[3,2-C]-S-トリアゾール化合物を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は熱現像感光材料に関する。詳しくは、熱現像による熱カブリの改良された、新規な色素供与物質を含有する熱現像感光材料に関する。

〔発明の背景〕

近年、現像工程を熱処理で行ない得る熱現像感光材料が種々開発されている。

この様な熱現像感光材料については、例えば特公昭 43-4921号および同 43-4924号公報にその記載があり、有機銀塩、ハロゲン化銀および還元剤から成る感光材料が開示されている。

かかる熱現像感光材料に改良を加え、種々の方法によって色画像を得る試みがなされている。

例えば、米国特許第 3,531,286号、同第 3,761,270号および同第 3,764,328号等の各明細書中に芳香族第1級アミン現像主薬の酸化体とカプラーとの反応によって色画像を形成させる熱現像カラー感光材料が開示されている。

また、リサーチ・ディスクロージャー 15100号および同 15127号には、スルホンアミドフェノール或いはスルホンアミドアニリンの誘導体現像主薬の酸化体とカプラーとの反応によって色画像を形成させる熱現像カラー感光材料が開示されている。しかし、これらの方法においては、熱現像後、露光部に還元銀の像と色画像とが同時に生ずるため、色画像が濁るという問題点があった。なお、この問題点を解決する方法として、銀像を液体処理により取り除くか、色素のみを他の層、例えば受像層を有する受像シートに転写する方法があるが、未反応物と色素を区別して色素のみを転写することは容易でないという問題点を有している。

また、リサーチ・ディスクロージャー 16966号に色素部を有する有機イミノ銀塩を用い、熱現像によって露光部でイミノ基を遊離させ、溶剤を用いて転写紙としての受像層上に色画像を形成させる熱現像カラー感光材料が開示されている。しかし、この方法では光の当たっていない部分での色素の遊離を抑制することが困難であり、鮮明な色画像を得ることができないという問題点を有している。

また、特開昭 52-105821号、同 52-105822号、同 56-50328号各公報、米国特許第 4,235,957号明細書、リサーチ・ディスクロージャー 14448号、同 15227号および同 18137号等に感熱銀色素漂白法によってポジの色画像を形成させる熱現像カラー感光材料が開示されている。しかし、この方法においては、色素の漂白を速めるための活性化剤を含むシートを重ねて加熱するなどの余分な工程と写真構成材料が必要であり、かつ得られた色画像が長期の保存中に、共存する遊離銀などによって徐々に還元、漂白されるという問題点を有して

いる。

また、米国特許第 3,180,732号、同第 3,985,565号および同第 4,022,617号の各明細書中並びにリサーチ・ディスクロージャー 12533号にロイコ色素を利用して色画像を形成させる熱現像カラー感光材料が開示されている。しかし、この方法ではロイコ色素を安定に写真感光材料に内蔵することは困難で、保存時に徐々に着色するという問題点を有している。

更にまた、特開昭 57-179840号公報には色素放出助剤および拡散性色素を放出する還元性色素供与物質を用いて色画像を形成させる熱現像カラー感光材料が開示されている。しかし、この方法では、色素放出助剤を用いることが必須要件であり、この色素放出助剤とは所謂塩基もしくは塩基のプレカーサーである。このように塩基もしくは塩基プレカーサーを用いる技術では、有機銀塩酸化剤を用いる熱現像感光材料においては塩基の存在によってカブリが増し、最高濃度が低くなるという問題点を有している。

更にまた、特開昭 57-186744号、同 58-123533号、同 58-149046号各公報には、熱現像により拡散性色素を放出又は形成させ転写色画像を得る熱現像カラー感光材料が開示されている。

しかしながら、これらの公報および明細書に記載の例示化合物においては、熱現像時における拡散性色素の生成効率が低く、受像層への転写画像の最高濃度 ( $D_{max}$ ) が低い、或いはカブリ ( $D_{min}$ ) が大きくなるという欠点を有していた。

#### [ 発明の目的 ]

従って、本発明の目的は熱現像による熱カブリの改良された、新規な色素供与物質を含有する熱現像感光材料を提供することにある。

本発明の他の目的は、色濁りのない鮮明な画像を得ることができる熱現像感光材料を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、熱現像時における拡散性色素の生成効率が良く、高濃度でカブリの少ない転写画像を得ることのできる色素供与物質を提供することにある。

#### [ 発明の構成 ]

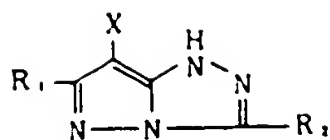
本発明の上記目的は、支持体上のハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が、7位に脱離可能な基をもつ、1H-ピラゾロ[3,2-C]-S-トリアゾール化合物を含有する熱現像感光材料によって達成される。

#### [ 発明の具体的構成 ]

本発明において用いられる7位に脱離可能な基をもつ、1H-ピラゾロ[3,2-C]-S-トリアゾール化合物は、本発明において色素供与物質として用いられる化合物であり、7位に脱離可能な基を有すればすべての1H-ピラゾロ[3,2-C]-S-トリアゾール化合物を包含し、例えば3位および6位にいかなる置換基を有してもよい。

本発明に好ましく用いられる7位に脱離可能な基をもつ、1H-ピラゾロ[3,2-C]-S-トリアゾール化合物は下記一般式 [ I ] で表わされる。

## 一般式 [ I ]



式中、Xはカップリング反応に際し、脱離可能な基を表わし、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基または複素環残基を表わす。

一般式 [ I ] において、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基または複素環残基を表わすが、上記アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基および複素環残基はそれぞれ置換基を有するものを含む。

R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> で表わされるハロゲン原子とし

ルアミノ基（例えば、フェニルカルボニルアミノ基等）が挙げられ、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> で表わされるウレイド基としては、アルキルウレイド基（例えば、N-メチルウレイド基等）、アリールウレイド基（例えば、N-フェニルウレイド基等）が挙げられ、複素環残基としては、5もしくは6員環が好ましく、例えばピリミジニル基、イミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基等が挙げられる。

前記の R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> で表わされるアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、複素環残基の置換基としては、ハロゲン原子（例えば塩素原子等）、直鎖もしくは分岐状アルキル基（例えばメチル基、エチル基、n-ブチル基等）、アリール基（例えばフェニル基等）、シクロアルキル基（例えばシクロヘキシル基等）、アルコキシ基（例えばメトキシ基等）、アシルアミノ基（例えばアセトアミド基、ベンズアミド基等）、スルホンアミド基（例えばスルホンアミド基、メタン

では、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

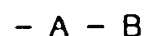
R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> で表わされるアルキル基としては、直鎖でも分岐状でもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-ブチル基、オクチル基、ウンデシル基等が挙げられる。R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> で表わされるアリール基としては、フェニル基等が挙げられ、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> で表わされるアルコキシ基としては、メトキシ基、プロポキシ基、ペンタデシルオキシ基等が挙げられる。また、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> で表わされるアリールオキシ基としては、例えばフェニルオキシ基、フェニル基等が挙げられ、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> で表わされるアミノ基としては、無置換アミノ基、アルキルアミノ基（例えばメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基等）、フェニルアミノ基（例えば、アニリノ基等）等が挙げられる。さらに、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> で表わされるアシルアミノ基としては、アルキル<sup>カル</sup>ボニルアミノ基（例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基等）、アリールカルボニ

等）、スルファモイル基（例えばスルファモイル基、N-エチルスルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェニルオキシカルボニル基等）、アシル基（例えばアセチル基、ベンゾイル基等）、ニトロ基、シアノ基等を挙げることができる。

前記 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> で表わされる基の炭素原子数の総和は、好ましくは1~12、より好ましくは1~8である。

一般式 [ I ] において、Xはカップリング反応に際し、脱離可能な基を表わすが、好ましくは、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子または下記一般式 [ II ] で表わされる基が挙げられる。

## 一般式 [ II ]



前記一般式 [ II ] において、Aはカップリング反応に際し脱離可能な、窒素原子、硫黄原子、酸



素原子を含む結合基を表わす。

Bは、アルキル基、アリール基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、複素環残基、Aに縮合する基またはポリマー残基を表わす。

前記一般式〔Ⅱ〕において、Aで表わされる結

合基としては例えば、 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{N}- \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{R}_3 \\ | \\ -\text{N}- \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{Y} \\ \diagup \\ -\text{N}- \end{array}$  (Yは窒素を含んで環を形成する原子群)、  
 $-\text{NHSO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、  
 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $\begin{array}{c} \text{R}_3 \\ | \\ -\text{N}-\text{CO}- \end{array}$ 、  
 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}_3-$ 、  
 $-\text{O}-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-\text{Y}$  (Yは窒素を含んで環を形成する原子群)、 $-\text{NHSO}-$ 、  
 $-\text{NR}_3\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}_3\text{SO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 等が挙げられる。(ここでR<sub>3</sub>はハロゲン原子またはそれぞれ置換基を有してもよい、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基等を表わす)。

子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、直鎖もしくは分岐状アルキル基(例えばエチル基、1-ブチル基、オクチル基、ウンデシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基等)、アリール基(例えばフェニル基等)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、プロポキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェニルオキシ基、2,4-ジ-1-ベンチルフェニルオキシ基等)、アシルアミノ基(例えばアセトアミド基、ベンツアミド基、ブタンアミド基、ドデカンアミド基、 $\alpha$ -(2,4-ジ-1-アシルフェノキシ)アセトアミド基、 $\alpha$ -(2,4-ジ-1-アシルフェノキシ)ブタンアミド基、N-メチル-ヘキサドデカンアミド基等)、スルホンアミド基(例えばエタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、オクタンスルホンアミド基、ドデシルオキシベンゼンスルホンアミド基、N-メチル-テトラデカンスルホンアミド基等)、スルファモイル基(例えば、スルファモイル基、N-エチルスルファモイ

前記一般式〔Ⅱ〕において、Bで表わされる上記のアルキル基としては、直鎖でも分岐状でもよく、例えば、エチル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、エイコシル基等が挙げられる。

Bで表わされるアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。Bで表わされるアルキルアミノ基としては、例えばドデシルアミノ基、ジブチルアミノ基等が挙げられる。Bで表わされるアリールアミノ基としては、例えばアニリノ基等が挙げられる。Bで表わされる複素環残基としては、好ましくは5もしくは6員環で、例えばピリジル基、イミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基等が挙げられる。Bで表わされるAに縮合する基としては、ベンゼン環、ナフタレン環等が挙げられる。

前記Bで表わされるアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、複素環残基、Aに縮合する基はそれぞれ置換基を有するものを含み、これらの置換基としては、ハロゲン原子、N,N-ジヘキシルスルファモイル基、N-テトラデシルスルファモイル基、N-メチル-N-テトラデシルスルファモイル基等)、カルバモイル基(例えば、N-メチルカルバモイル基、N-オクチルカルバモイル基、N-ヘキサデシルカルバモイル基、N-メチル-N-テトラデシルカルバモイル基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、テトラデシルオキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基等)、アルコキシスルホニル基(例えば、メトキシスルホニル基、オクチルオキシスルホニル基、ドデシルオキシスルホニル基等)、アリールオキシスルホニル基(例えば、フェノキシスルホニル基、ドデシルオキシフェノキシスルホニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基等)、アリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル基、ド-トルエンスルホニル基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、ヘキシルチオ基、ベンジルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェ

ニルチオ基、p-トールチルフェニルチオ基等)、ウレイド基(例えば、N-メチルウレイド基、N-フェニルウレイド基、N,N-ジヘキシルウレイド基等)、アシル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基等)、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基等を挙げることができ、これらの置換基が2つ以上あるときには同じでも異なってもよい。

これらの前記置換基の中で、色素供与物質の耐酸性をより高める基として、炭素数5~36の有機基または親水性基、特にカルボキシ基、スルホ基、スルホンアミド基およびこれらの基を置換した置換基または、炭素数5~36の有機基および親水性基を備える基を有する置換基が好ましい。

さらに前記のBとして別の好ましい態様は、前記一般式[II]のBがポリマー残基を表わすものである。さらに、前記一般式[II]を有する1H-ピラゾロ[3,2-C]-S-トリアゾール化合物が下記一般式[III]で表わされる単位を繰り返し単位として誘導されるポリマーであること

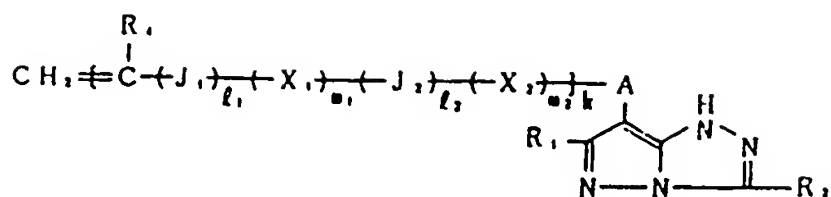
-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-等である。

X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>はそれぞれ2価の炭化水素基を表わし、2価の炭化水素基としては例えば、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基、アルキレンアリーレン基またはアリーレンアルキレン基が挙げられ、アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等であり、アリーレン基としては、例えば、フェニレン基等であり、アラルキレン基としては、フェニルメチレン基等であり、アルキレンアリーレン基としては、例えば、メチレンフェニレン基等であり、アリーレンアルキレン基としては、例えば、フェニレンメチレン基等である。k、l<sub>1</sub>、m<sub>1</sub>、l<sub>2</sub>、m<sub>2</sub>はそれぞれ0または1を表わす。

本発明に用いられる色素供与物質が、前記一般式[III]で表わされる単位の繰り返し単位を有するポリマーである場合、本発明の色素供与物質は、カブラー残基を含む単位の1種のみからなる繰り返し単位のいわゆるホモポリマーであって、2種以上を組み合わせたコポリマーであってよい。

が好ましい。

一般式[III]



式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は前記一般式[I]で、Aは前記一般式[II]において、それぞれ定められたものと同義であり、R<sub>3</sub>は水素原子、カルボキシ基またはアルキル基(例えば、メチル基、エチル基等)を表わし、このアルキル基は置換基を有するものを含み、置換基としては、例えば、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子等)、カルボキシ基等である。R<sub>3</sub>で表わされるカルボキシ基および置換基のカルボキシ基は塩を形成してもよい。J<sub>1</sub>およびJ<sub>2</sub>はそれぞれ2価の結合基を表わし、この2価の結合基としては、例えば、-NHCO-、-CONH-、-COO-、-OCO-、-SCO-、-COS-、-O-、

く、さらに他の共通し得るエチレン性不飽和基を有するモノマーの1種以上とからなるコポリマーであってよい。

カブラー残基を含む単体とコポリマーを形成し得る上記エチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルエステル類、オレフィン類、スチレン類、クロトン酸エステル類、イタコン酸ジエステル類、マレイン酸ジエステル類、フマル酸ジエステル類、アクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルケトン類、ビニル異環化合物、グリシジルエステル類、不飽和ニトリル類、多官能モノマー、各種不飽和酸等を挙げることができる。

これらのモノマーについて更に具体的に示すと、アクリル酸エステル類としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリ

レート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、tert-オクチルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、2-ブromoエチルアクリレート、4-クロロブチルアクリレート、シアノエチルアクリレート、2-アセトキシエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、2-クロロシクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、5-ヒドロキシベンチルアクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-iso-プロポキシアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチルアクリレート、 $\omega$ -メトキシポリエチ

ルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、トリエチレングリコールモノメタクリレート、ジプロピレングリコールモノメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-iso-プロポキシエチルメタクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチルメタクリレート、 $\omega$ -メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(付加モル数 $n=6$ )、アリルメタクリレート、メタクリル酸ジメチルアミノエチルエチルクロライド塩などを挙げることができる。

ビニルエステル類の例としては、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルカプロエート、ビ

レングリコールアクリレート(付加モル数 $n=9$ )、1-ブromo-2-メトキシエチルアクリレート、1, 1-ジクロロ-2-エトキシエチルアクリレート等が挙げられる。

メタクリル酸エステル類の例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 $n$ -プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、 $n$ -ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、スルホプロピルメタクリレート、 $N$ -エチル- $N$ -フェニルアミノエチルメタクリレート、2-(3-フェニルプロピルオキシ)エチルメタクリレート、ジメチルアミノフェノキシエチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチ

ニルクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、安息香酸ビニル、リリチル酸ビニルなどが挙げられる。

またオレフィン類の例としては、ジシクロペンタジエン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソブレン、クロロブレン、ブタジエン、2, 3-ジメチルブタジエン等を挙げることができる。

スチレン類としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ビニル安息香酸メチルエステルなどが挙げられる。

クロトン酸エステル類の例としては、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシルなどが挙げられる。

またイタコン酸ジエステル類としては、例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなどが挙げられる。

マレイン酸ジエステル類としては、例えば、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチルなどが挙げられる。

フマル酸ジエステル類としては、例えば、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチルなどが挙げられる。

その他のモノマーの例としては、次のものが挙げられる。

アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、メチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、プロピルアクリルアミド、ブチルアクリルアミド、tert-ブチルアクリルアミド、シクロヘキシルアクリルアミド、ベンジルアクリルアミド、ヒドロキシメチルアクリルアミド、メトキシエチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、フェニルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、 $\beta$ -シアノエチルアクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミドなど；

メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミドなど；

ビニル異節環化合物、例えば、ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルトリアゾール、N-ビニルピロリドンなど；

グリシジルエステル類、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなど；

不飽和ニトリル類、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど；

多官能性モノマー、例えば、ジビニルベンゼン、メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジメタクリレートなど。

更に、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、イタコン酸モノアルキル、例えば、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチルなど；マレイン酸モノアルキル、例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチルなど；シトラコン酸、スチレンスルホン酸、ビニルベンジルスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリロイルオ

ド、メチルメタクリルアミド、エチルメタクリルアミド、プロピルメタクリルアミド、ブチルメタクリルアミド、tert-ブチルメタクリルアミド、シクロヘキシルメタクリルアミド、ベンジルメタクリルアミド、ヒドロキシメチルメタクリルアミド、メトキシエチルメタクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、フェニルメタクリルアミド、ジメチルメタクリルアミド、ジエチルメタクリルアミド、 $\beta$ -シアノエチルメタクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)メタクリルアミドなど；

アリル化合物、例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、ラウリン酸アリル、安息香酸アリルなど；

ビニルエーテル類、例えば、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなど；

ビニルケトン類、例えば、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケ

キシアルキルスルホン酸、例えば、アクリロイルオキシメチルスルホン酸、アクリロイルオキシエチルスルホン酸、アクリロイルオキシプロピルスルホン酸など；メタクリロイルオキシアルキルスルホン酸、例えば、メタクリロイルオキシメチルスルホン酸、メタクリロイルオキシエチルスルホン酸、メタクリロイルオキシプロピルスルホン酸など；アクリルアミドアルキルスルホン酸、例えば、2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸など；メタクリルアミドアルキルスルホン酸、例えば、2-メタクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸など；アクリロイルオキシアルキルホスフェート、例えば、アクリロイルオキシエチルホスフェート、3-アクリロイルオキシプロピル-2-ホスフェートなど；メタクリロイルオキシアルキルホスフェ

ート、例えば、メタクリロイルオキシエチルホスフェート、3-メタクリロイルオキシプロピル-2-ホスフェートなど；親水基を2つ有する3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。これらの酸はアルカリ金属（例えば、Na、Kなど）またはアンモニウムイオンの塩であってもよい。さらにその他のモノマーとしては、米国特許第3,459,790号、同第3,438,708号、同第3,554,987号、同第4,215,195号、同第4,247,673号、特開昭57-205735号公報明細書等に記載されている架橋性モノマーを用いることができる。このような架橋性モノマーの例としては、具体的にはN-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、N-(2-(2-アセトアセトキシエトキシ)エチル)アクリルアミド等を挙げることができる。

以下余白

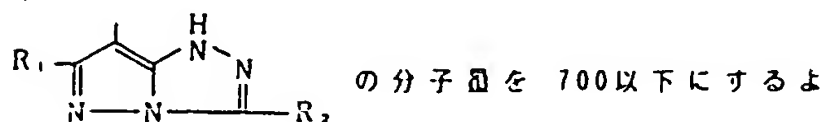
本発明において、上記熱現像に際して生成される拡散性色素の“拡散性”とは、前記色素供与物質から生成された色素が、該色素供与物質を含有するハロゲン化銀乳剤層から熱現像時に積重関係にある受像層に移動し得る性質を意味し、この移動の態様については、例えば生成された色素自体が溶解し、拡散移動が行なわれるもの、また他の例としては、生成された色素が色素の近傍に供給されている溶剤に溶解され、または熱溶剤によって加熱溶解されて移動が行なわれる場合等が含まれる。さらに生成された色素自体が昇華性であって、生成された色素が昇華し気化してハロゲン化銀乳剤層の受像層へ移動する態様も含まれる。

ここで、上記“昇華性”とは一般に用いられている液体状態を経ることなく、固体から気体に変化する性質だけでなく、固体が溶解して液体になり、この液体から更に気体に変化する性質をも含むものである。

本発明に用いられる色素供与物質は、カブラーは核である1H-ピラゾロ〔3,2-C〕-S-

また、本発明の色素供与物質はカブラー残基を含む単量体とでコポリマーを形成する場合、繰り返し単位が重量比で全体のポリマーの10～90重量%含まれる場合が好ましく、さらに好ましくは30～30重量%含まれる場合である。

本発明の色素供与物質は還元剤の酸化体とカップリング反応して拡散性の色素を形成するが、生成する色素の拡散性を高めるため、カブラー残基



うにR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>を選択することが好ましく、より好ましくはカブラー残基の分子量が500以下である。

前記一般式〔I〕で表わされる色素供与物質は、マゼンタ色素供与物質であり、熱現像の前においては乳剤層において不動化しており、耐拡散化された化合物であり、熱現像に際して、カップリング反応により拡散性のマゼンタ色素を形成し得る化合物である。

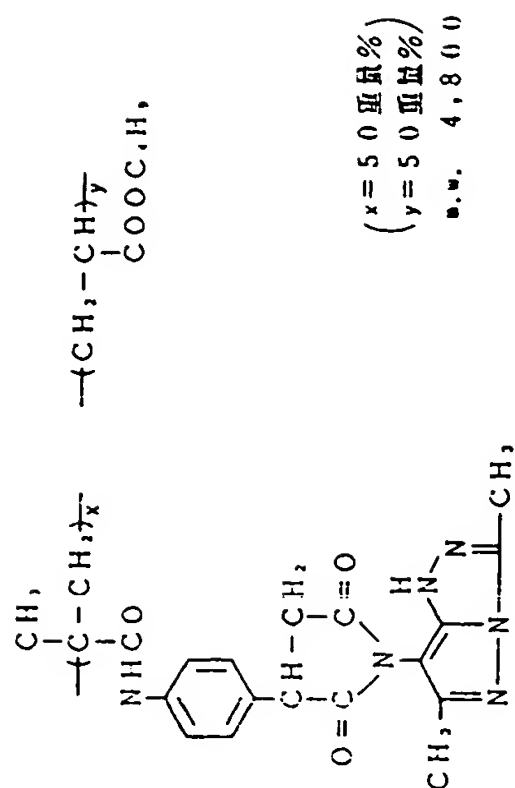
トリアゾール化合物の7位（以下、活性点という）で還元剤（発色現像主薬）の酸化体と反応し、マゼンタ色素が形成されるが、この際マゼンタカブラー母核の分子量が小さい（特に好ましくは500以下である。）場合にはマゼンタ色素の拡散性において有利になる。

以下、本発明に用いられる色素供与物質の代表的具体例を記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

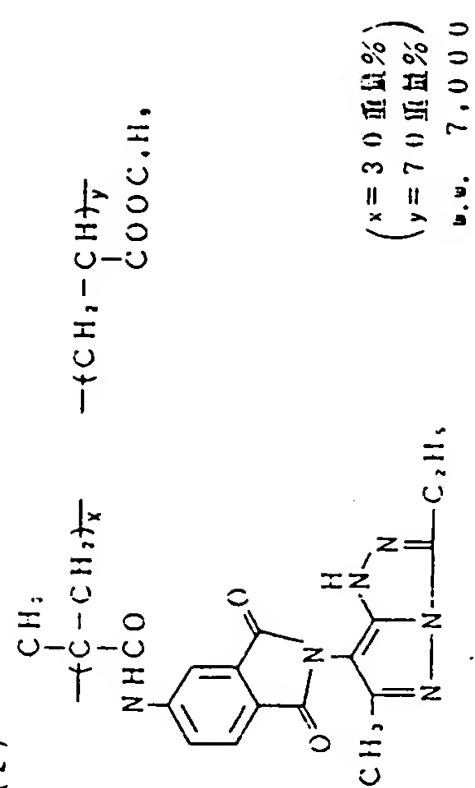
以下余白

例示化合物

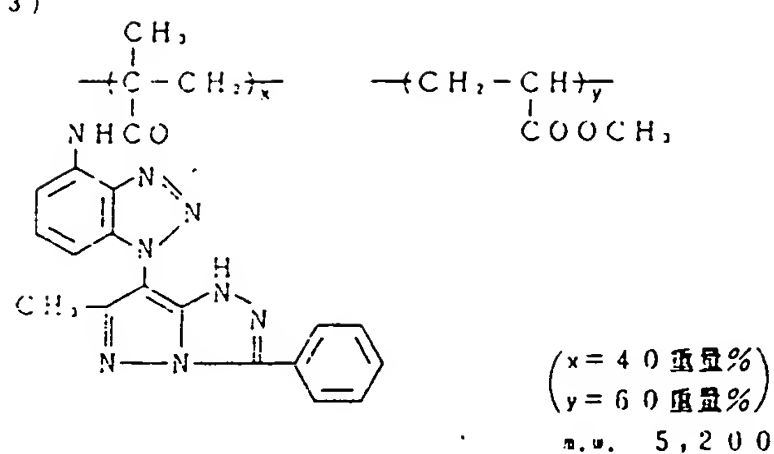
(1)



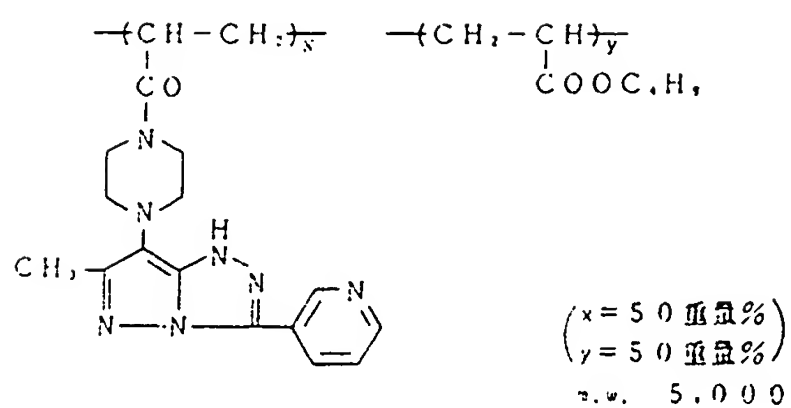
(2)

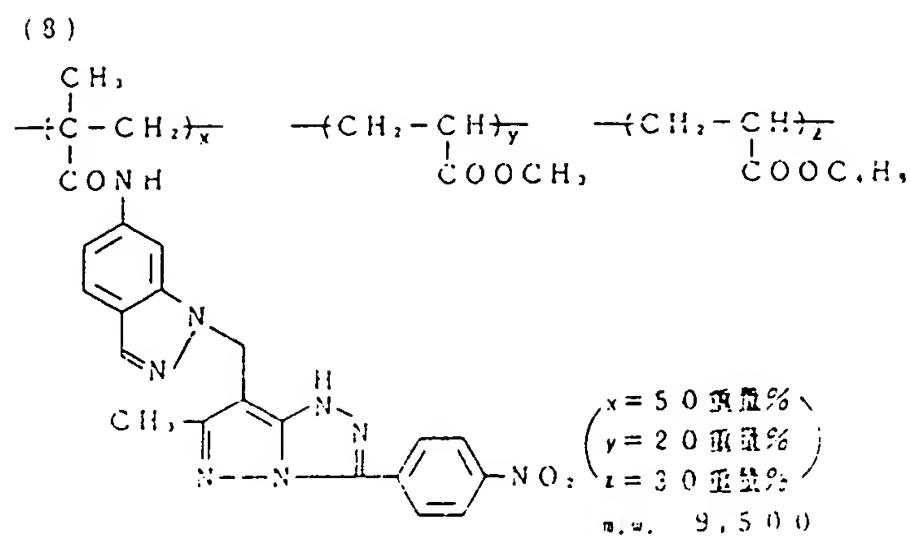
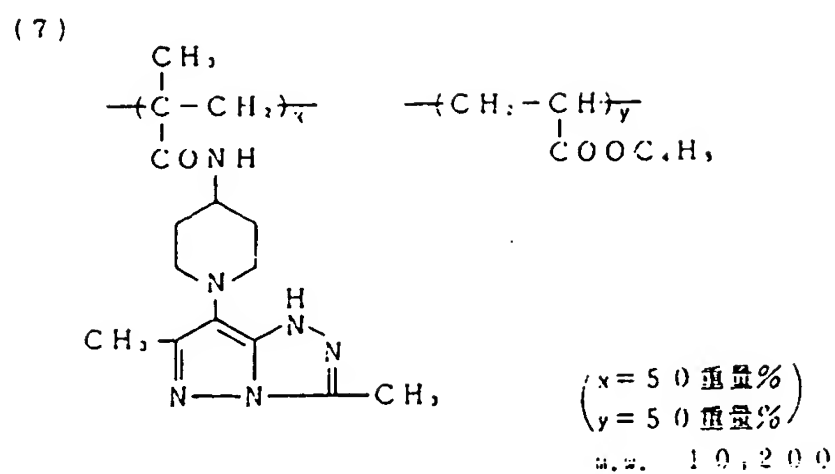
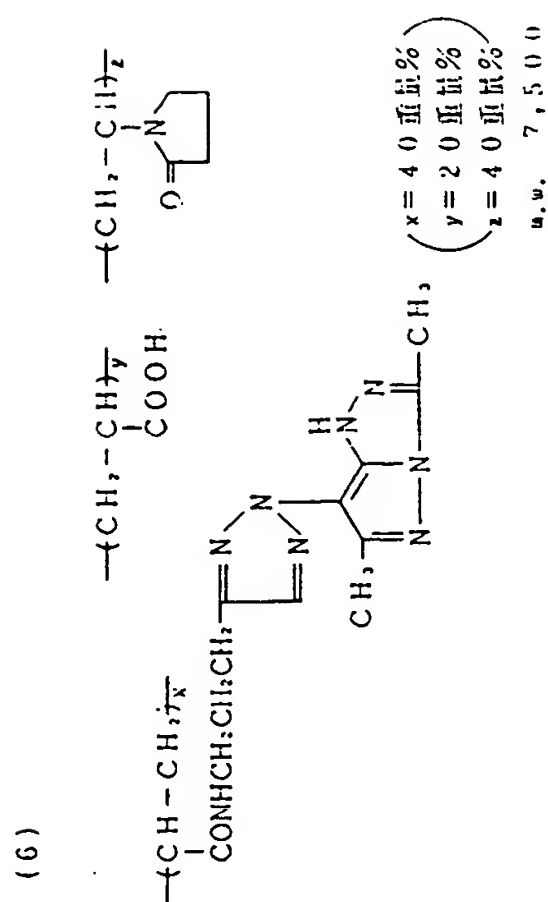
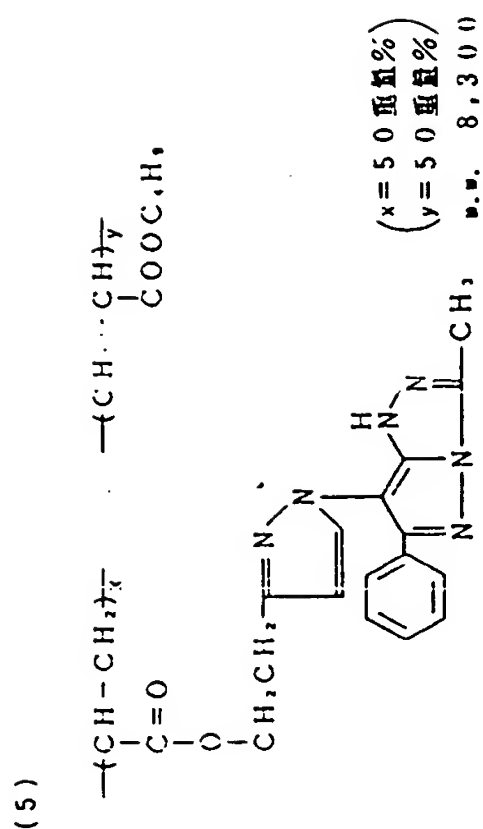


(3)

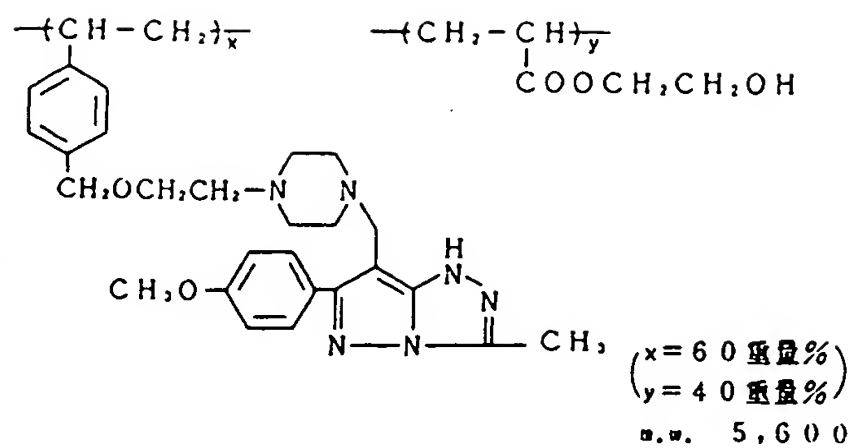


(4)

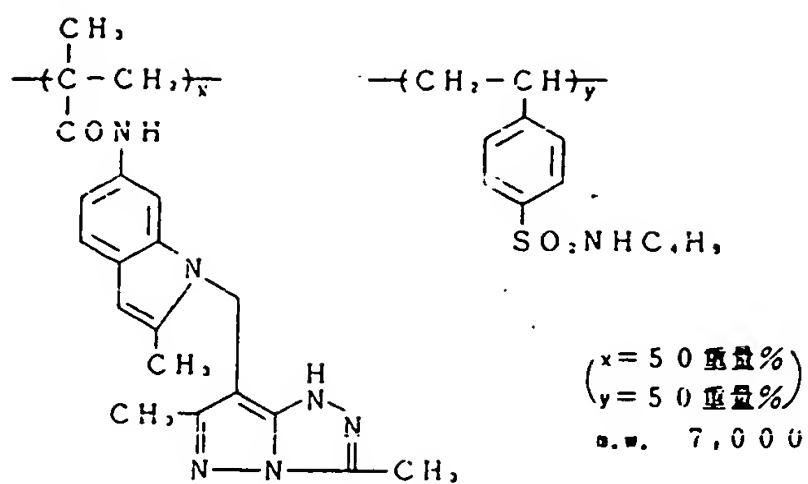




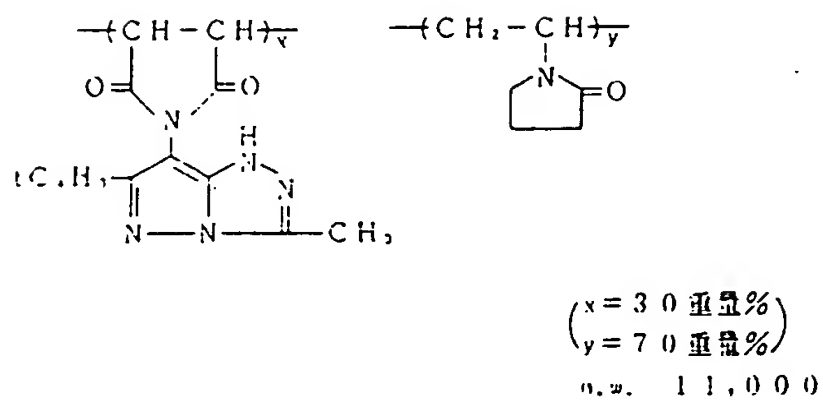
(9)



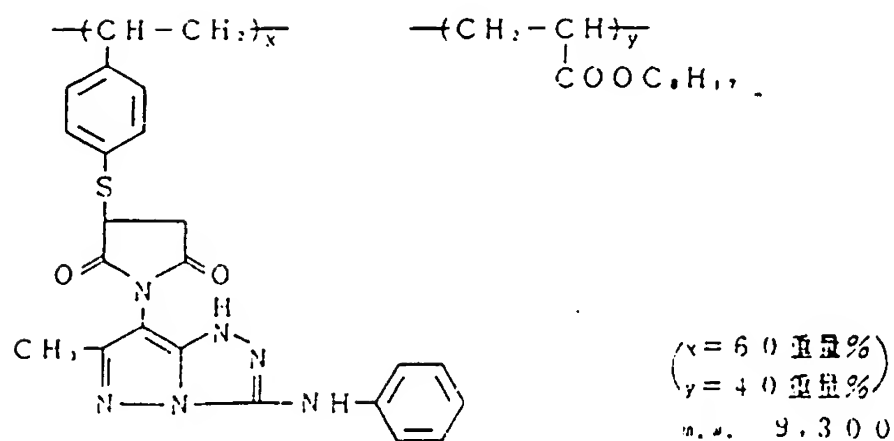
(10)



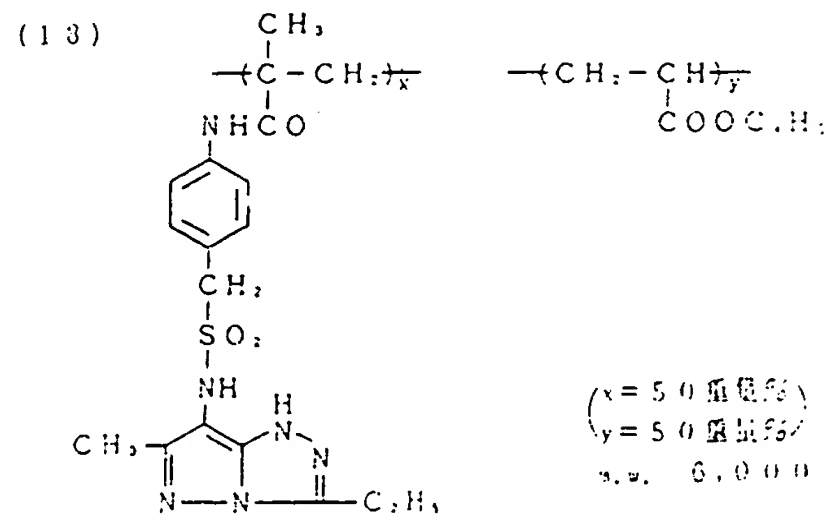
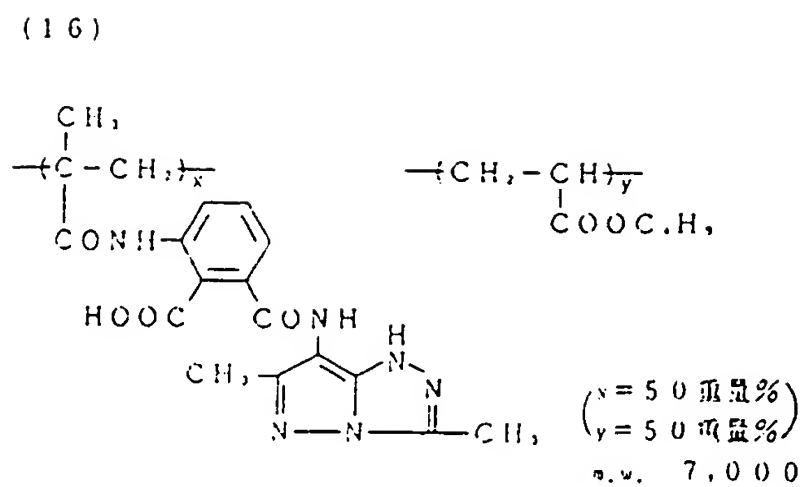
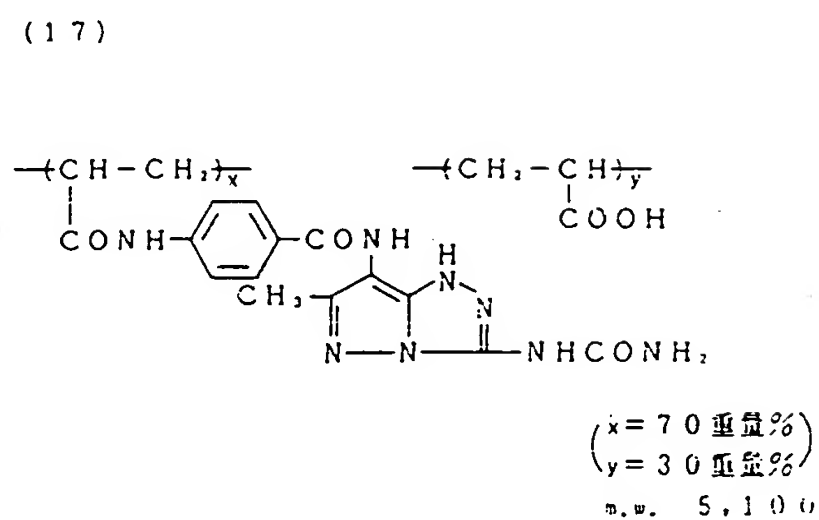
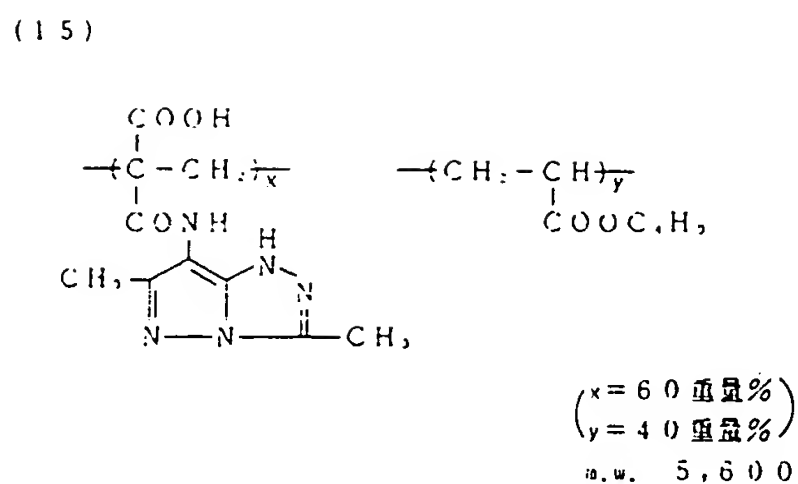
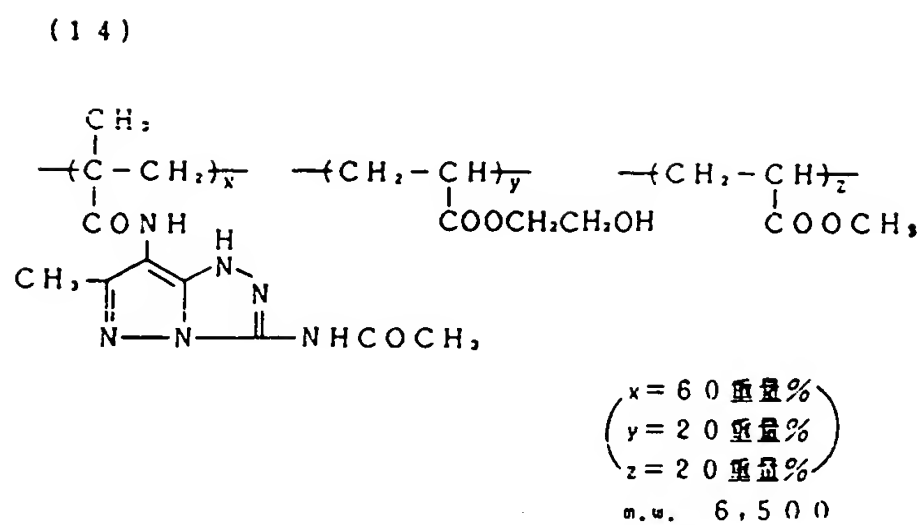
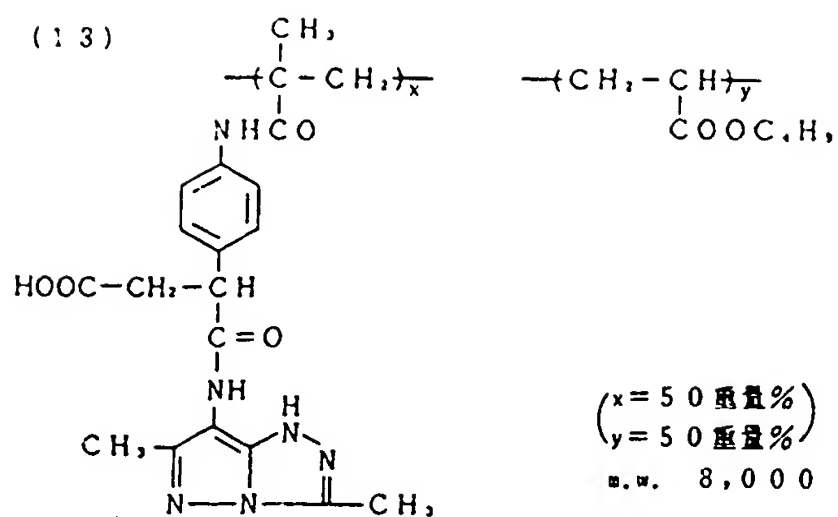
(11)



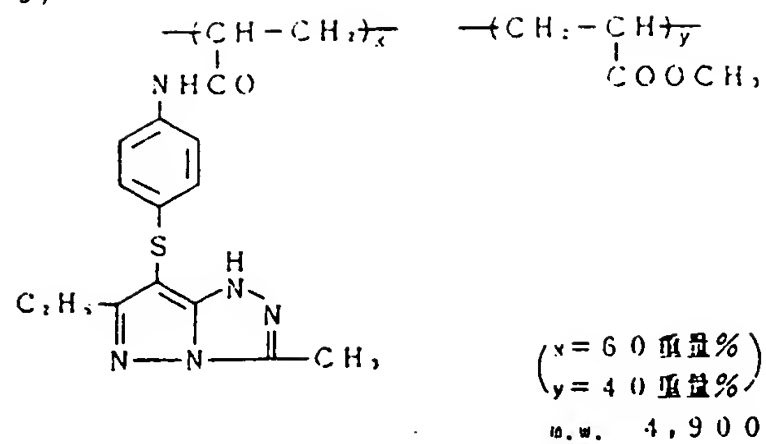
(12)



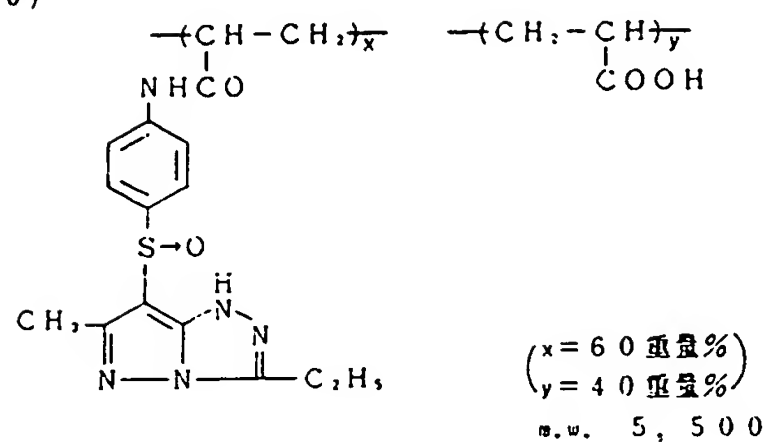




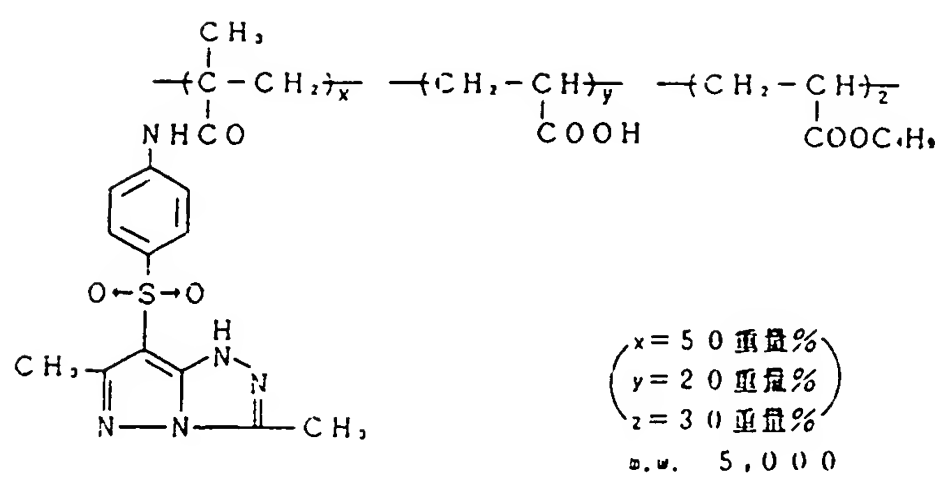
(19)



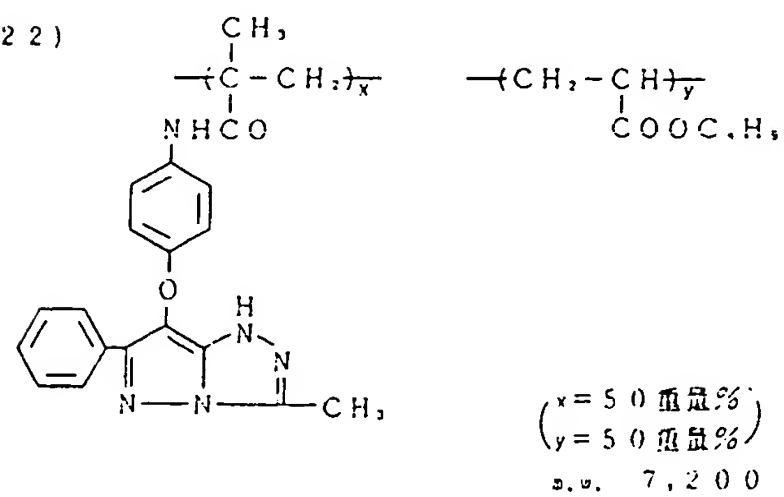
(20)



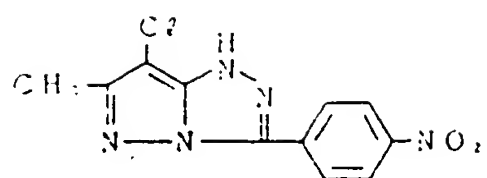
(21)



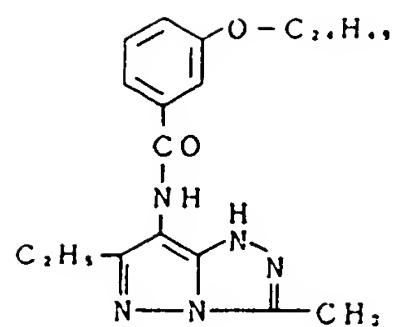
(22)



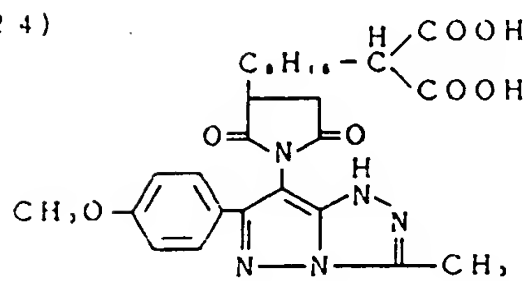
(23)



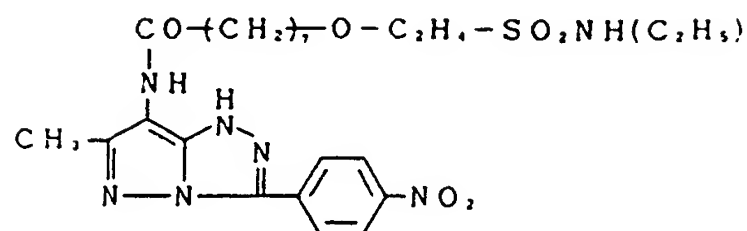
(27)



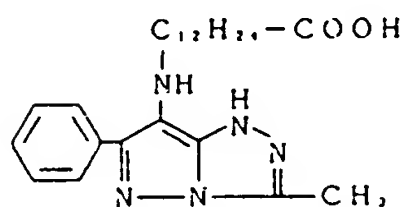
(24)



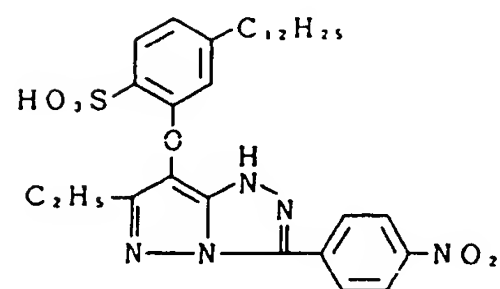
(28)



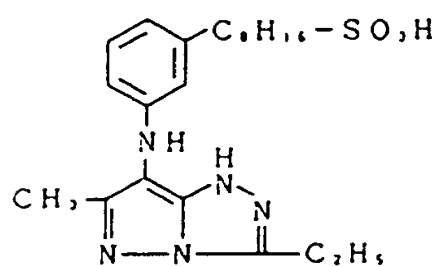
(25)



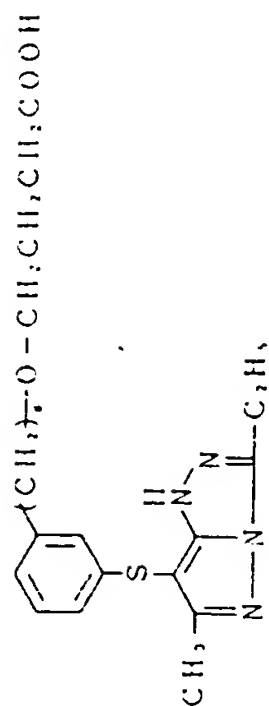
(29)



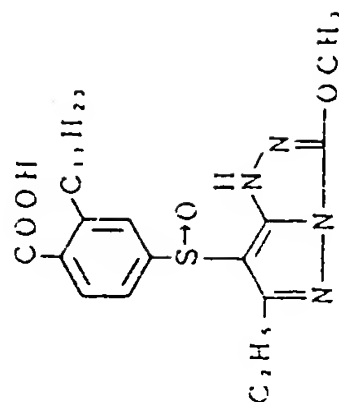
(26)



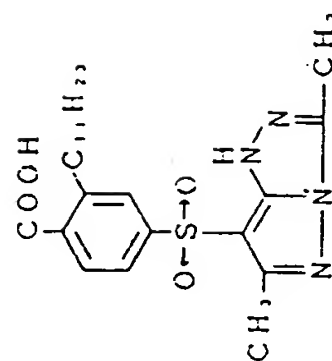
(30)



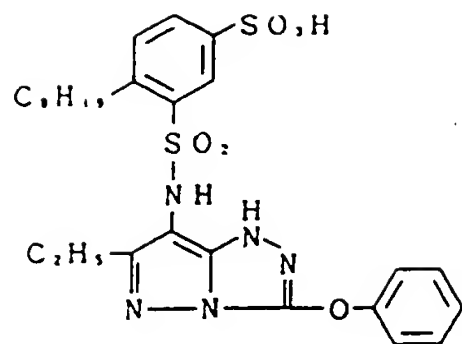
(31)



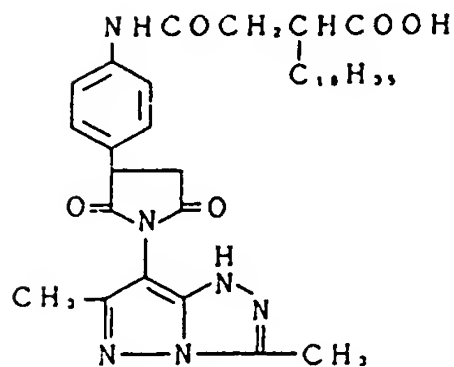
(32)



(33)

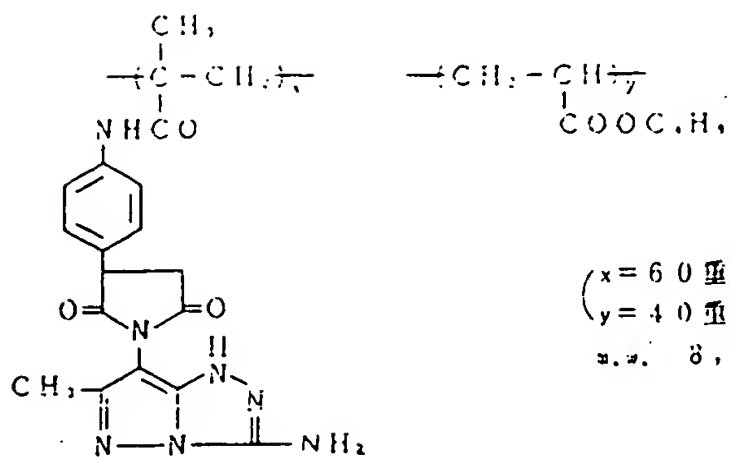


(34)



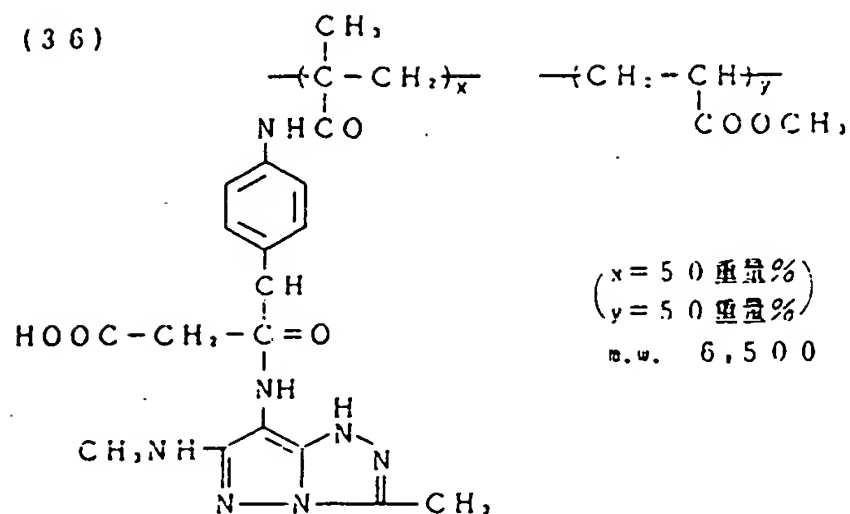
以下余白

(35)



(x=60重量%)  
(y=40重量%)  
m.w. 8,900

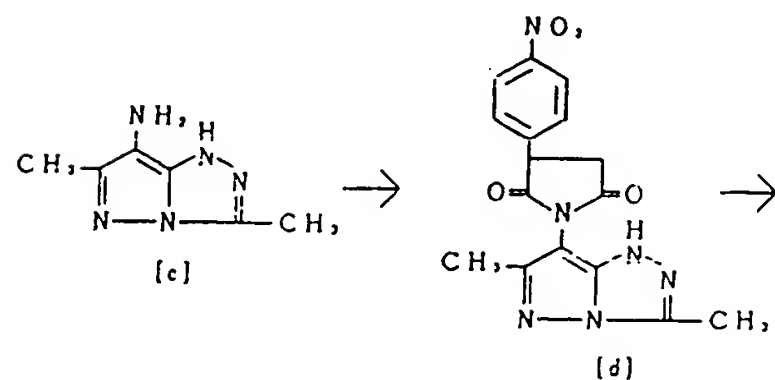
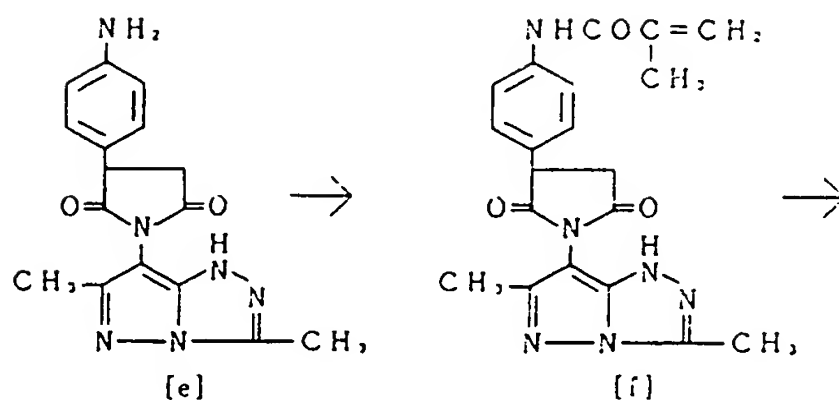
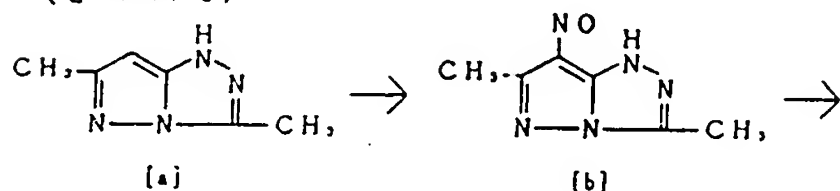
(36)



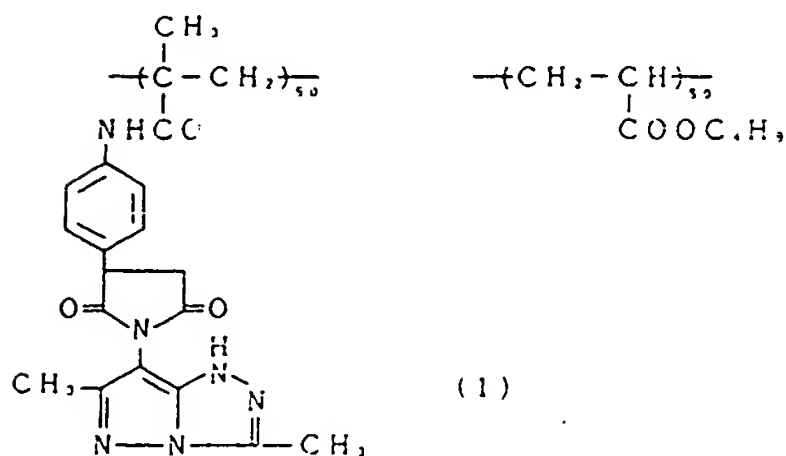
(x=50重量%)  
(y=50重量%)  
m.w. 6,500

以下、本発明の色素供与物質の代表的合成例を示す。例示化合物(1)の合成例を以下に示す。他の例示化合物についても同様の合成工程段階を経て合成される。

(合成例1)



以下余白



(1)

以下余白

合成例1における詳細を具体的に示せば、前記化合物〔b〕、〔c〕、〔d〕、〔e〕、〔f〕および本発明の色素供与物質である例示化合物(1)はそれぞれ次の工程段階を経て合成される。

1) (〔a〕→〔b〕)の合成

酢酸 150g 中に〔a〕(28g、0.206モル)を入れて攪拌しているところへ、亜硝酸ナトリウム(15.6g、0.226モル)を20℃～25℃で徐々に加える。そのまま1時間攪拌した後、懸濁不溶物をろ取り、水で洗浄してろ取り乾燥する。

収量〔b〕 31.3g (0.190モル)、収率92%

2) (〔b〕→〔c〕)の合成

エタノール 100g 中に〔b〕(31.3g、0.190モル)を入れて懸濁攪拌しているところへ50℃～60℃にて、ハイドロサルファイト(75g、0.431モル) 300g 水溶液を滴下する。そのまま60℃付近で3時間攪拌する。

約10℃まで冷却した後、懸濁不溶物をろ取り、ヌッチェ上にて、アセトニトリルで2回洗浄した後、n-ヘキサンを流した後、風乾する。

収量〔e〕 20.4g (0.0629モル)、収率92%

5) (〔e〕→〔f〕)の合成

アセトニトリル 40g 中に〔e〕(20.4g、0.0629モル)およびピリジン(11.7g、0.145モル)を加えて0～5℃にて、メタクリル酸クロリド(7g、0.0725モル)を滴下して、0～5℃にて1.5時間、室温にて1時間攪拌した。懸濁不溶物をろ取り、水で十分洗浄する。

さらにこれをアンモニア水に溶かし、濃塩酸を滴下することによって、析出した固体をろ取り、乾燥する。これをアセトニトリルで再結晶した。

収量〔f〕 13.1g (0.0333モル)、収率53%

6) 〔f〕→例示化合物(1)の合成

還元置換したジオキサン 200g 中に〔f〕(10g)アクリル酸-n-ブチル(10g)を入れて、80℃にて重合開始剤アゾイソブチロニトリル 0.6g を加えて4時間溶液重合を行なった。反応後、2ℓの水にあけて懸濁不溶物をろ取り、さらに十分水洗した。

収量、例示化合物(1) 19.5g (0.0249モル)、

収量〔c〕 17.2g (0.114モル)、収率60%

3) (〔c〕→〔d〕)の合成

酢酸 50g 中にp-ニトロフェニルコハク酸(27.2g、0.114モル)を入れて攪拌しているところへ60℃にてアセチルクロリド(24.3g、0.342モル)を加えて脱水・閉環反応を行なった。そのまま1日反応させた後、アセチルクロリドを減圧留去し、容器内を窒素置換してから、室温にて〔c〕の(17.2g、0.114モル)を加え、そのまま5時間攪拌した。その後、無水酢酸(10.5g、0.114モル)を加えて室温にて2時間反応させた。

反応溶液を放冷すると黄白色固体が析出する。これを水洗し、ろ取、乾燥した後、アセトニトリルで再結晶を行なった。

収量〔d〕 24.2g (0.0684モル)、収率61%

4) (〔d〕→〔e〕)の合成

メタノール 200g 中に、〔d〕(24.2g、0.0684モル)、パラジウムチャコール(2.4g)を加えて水素添加を行なった。反応後、ろ過し、ろ液を真空乾燥した。

収率97.5%

前記化合物〔a〕、〔b〕、〔c〕、〔d〕、〔e〕、〔f〕はそれぞれFD-マススペクトル、<sup>1</sup>H-NMR、IRおよび融点測定を行なうことによって同定した。

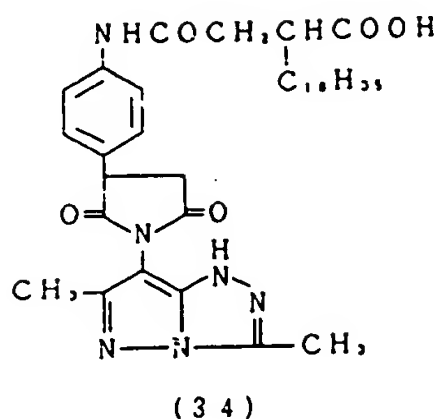
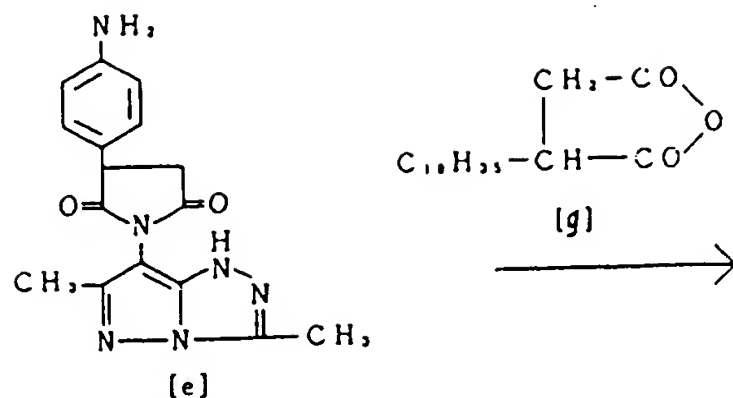
また、例示化合物(1)は、<sup>1</sup>H-NMRおよびゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により同定した。

本発明の色素供与物質がポリマーの場合、分子量は、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)で1,500～100,000が好ましい。

本発明の色素供与物質で化合物〔e〕から誘導される例示化合物(34)の合成例を以下に示す。

以下余白

## (合成例 2)



以下余白

ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート等)に溶解した後、超音波分散するか、あるいはアルカリ水溶液(例えば、水酸化ナトリウム 10%水溶液等)に溶解した後、塩酸(例えば、塩酸または硝酸等)にて中和して用いるか、あるいは適当なポリマーの水溶液(例えば、ゼラチン、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン等)と共にボールミルを用いて分散させた後、使用することができる。

本発明の特徴は、ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に本発明の色素供与物質を含有する熱現像感光材料である。

本発明の熱現像感光材料は、支持体上に少なくとも感光性ハロゲン化銀、還元剤、およびバインダー、さらに必要に応じて有機銀塩を有する感光材料である。

本発明の熱現像感光材料には、前記色素供与物質と共に感光性ハロゲン化銀を含有する。

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀としては、塩化銀、臭化銀、沃化銀、塩臭化銀、塩沃化

酢酸 20 ml 中に [e] (5g、0.0154 モル) と、[g] (5.95g、0.0170 モル) を加えて、室温にて攪拌 2 時間、反応溶液中の懸濁不溶物をろ取し、水洗して乾燥した。  
収量、例示化合物 (34) 6.9g (0.0103 モル)、  
収率 67%

例示化合物 (34) は FD-マススペクトル、<sup>1</sup>H-NMR、IR および融点測定にて同定した。

本発明の色素供与物質は単独で用いてもよいし 2 以上の併用でもよい。その使用量は限定的ではなく、該色素供与物質の種類、単用か又は 2 以上の併用使用か或いは本発明の熱現像感光材料写真構成層が単層か又は 2 以上の重層か等に応じて決定すればよいが、例えば、その使用量は支持体 1 ㎡ に対し 0.005g ~ 10g、好ましくは 0.1g ~ 5.0g 用いることができる。

本発明の色素供与物質を熱現像感光材料の写真構成層に含有せしめる方法は任意であり、例えば低沸点溶媒(メタノール、エタノール、酢酸エチル等)または高沸点溶媒(ジブチルフタレート、

塩、沃臭化銀、塩沃臭化銀等)があげられる。該感光性ハロゲン化銀は、写真技術分野のシングルジェット法やダブルジェット法等の任意の方法で調製することができるが、本発明に於いては、通常ハロゲン化銀ゼラチン乳剤の調製方法に従って調製した感光性ハロゲン化銀を含む感光性ハロゲン化銀乳剤が好ましい結果を与える。

該感光性ハロゲン化銀乳剤は、写真技術分野の任意の方法で化学的に増感しても良い。かかる増感法としては、金増感、イオウ増感、金-イオウ増感、還元増感等各種の方法があげられる。

上記感光性乳剤中のハロゲン化銀は、粗粒子であっても微粒子であっても良いが、好ましい粒子サイズは、その径が約 0.001 μm ~ 約 1.5 μm であり、さらに好ましくは約 0.01 μm ~ 約 0.5 μm である。

上記のように調製された感光性ハロゲン化銀乳剤を本発明の感光材料の構成層である熱現像性感光層に好ましく適用することができる。

本発明において、他の感光性ハロゲン化銀の調

製法として、感光性銀塩形成成分を後述する有機銀塩と共存させ、有機銀塩の一部に感光性ハロゲン化銀を形成させることもできる。この調製法に用いられる感光性銀塩形成成分としては、無機ハロゲン化物、例えば、 $MX_n$  で表わされるハロゲン化物（ここで、MはH原子、 $NH_4$  基または金属原子を表わし、XはCl、BrまたはIを表わし、nはMがH原子、 $NH_4$  基の時は1、Mが金属原子の時はその原子価を示す。金属原子としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、銅、金、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、水銀、アルミニウム、インジウム、ランタン、ルテニウム、タリウム、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、ビスマス、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、コバルト、ニッケル、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、セリウム等があげられる。）、含ハロゲン金属錯体（例えば、 $K_2PtCl_6$ 、 $K_2PtBr_6$ 、 $HAuCl_4$ 、

$N$ 、 $N$ -ジプロモベンゼンスルホンアミド、 $N$ -プロモ- $N$ -メチルベンゼンスルホンアミド、1,3-ジプロモ-4,4-ジメチルヒダントイン等）、その他の含ハロゲン化合物（例えば塩化トリフェニルメチル、臭化トリフェニルメチル、2-プロモ酪酸、2-プロモエタノール等）などをあげることができる。

これら感光性ハロゲン化銀および感光性銀塩形成成分は、種々の方法において組合せて使用でき、使用量は、一層当たり1gに対して、0.001g～50gであることが好ましく、より好ましくは、0.1g～10gである。

本発明の熱現像感光材料は、青色光、緑色光、赤色光に感光性を有する各層、即ち熱現像青感光性層、熱現像緑感光性層、熱現像赤感光性層として多層構成とすることもできる。また、同色感光性層を2層以上（例えば、高感度層と低感度層）に分割して設けることもできる。

上記の場合、各々用いられる青感光性ハロゲン

$(NH_4)_2IrCl_6$ 、 $(NH_4)_3IrCl_6$ 、 $(NH_4)_2RuCl_6$ 、 $(NH_4)_3RuCl_6$ 、 $(NH_4)_2RhCl_6$ 、 $(NH_4)_3RhBr_6$ 等）、オニウムハライド（例えば、テトラメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルフェニルアンモニウムブロマイド、セチルエチルジメチルアンモニウムブロマイド、3-メチルチアゾリウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムブロマイドのような4級アンモニウムハライド、テトラエチルフォスフォニウムブロマイドのような4級フォスフォニウムハライド、ベンジルエチルメチルスルホニウムブロマイド、1-エチルチアゾリウムブロマイドのような3級スルホニウムハライド等）、ハロゲン化炭化水素（例えば、ヨードホルム、プロモホルム、四臭化炭素、2-プロモ-2-メチルプロパン等）、 $N$ -ハロゲン化合物（ $N$ -クロロコハク酸イミド、 $N$ -プロモコハク酸イミド、 $N$ -プロモフタル酸イミド、 $N$ -プロモアセトアミド、 $N$ -ヨードコハク酸イミド、 $N$ -プロモフタラジノン、 $N$ -クロロフタラジノ

化銀乳剤、緑感光性ハロゲン化銀乳剤、赤感光性ハロゲン化銀乳剤は、前記ハロゲン化銀乳剤に各種の分光増感色素を加えることによって得ることができる。

本発明に用いられる代表的な分光増感色素としては、例えばシアニン、メロシアニン、コンプレックス（3核又は4核の）シアニン、ホロポーラシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキサゾール等があげられる。シアニン類の色素のうちでチアゾリン、オキサゾリン、ピロリン、ビリジン、オキサゾール、チアゾール、セレナゾール、イミダゾールの様な塩基性基を有するものが、より好ましい。この様な核にはアルキル基、アルキレン基、ヒドロキシアルキル基、スルホアルキル基、カルボキシアルキル基、アミノアルキル基または縮合炭素環式または複素環色環を作る事の出来るエナミン基を有していてもよい。また対称形でも非対称形でもよく、またメチン鎖、ポリメチン鎖にアルキル基、フェニル基、エナミン基、ヘテロ環置換基を有していてもよい。

メロシアニン色素は上記塩基性核の他に、例えばチオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジオン核、チアソリジンジオン核、バルビツール酸核、チアソリンチオン核、マロノニトリル核、ピラズロン核の様な酸性核を有していてもよい。これらの酸性核は更にアルキル基、アルキレン基、フェニル基、カルボキシアルキル基、スルホアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アルキルアミン基又はヘテロ環式核で置換されていてもよい。又必要ならばこれらの色素を組合わせて使用してもよい。更にアスコルビン酸誘導体、アザインデンカドミウム塩、有機スルホン酸等、例えば米国特許第 2,933,390号、同第 2,937,089号の明細書等に記載されている様な可視光を吸収しない超増感性添加剤を併用することができる。

これら増感色素の添加量は感光性ハロゲン化銀またはハロゲン化銀形成成分 1 モル当り  $1 \times 10^{-4}$  モル～1 モルである。更に好ましくは、 $1 \times 10^{-4}$  モル～ $1 \times 10^{-1}$  モルである。

なイミノ基の銀塩、例えばベンゾトリアゾール銀、5-ニトロベンゾトリアゾール銀、5-クロロベンゾトリアゾール銀、5-メトキシベンゾトリアゾール銀、4-スルホベンゾトリアゾール銀、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール銀、5-アミノベンゾトリアゾール銀、5-カルボキシベンゾトリアゾール銀、イミダゾール銀、ベンズイミダゾール銀、6-ニトロベンズイミダゾール銀、ピラゾール銀、ウラゾール銀、1, 2, 4-トリアゾール銀、1H-テトラゾール銀、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1, 2, 4-トリアゾール銀、サッカリン銀、フタラジノン銀、フタルイミド銀など、その他 2-メルカプトベンゾオキサゾール銀、メルカプトオキサジアゾール銀、2-メルカプトベンゾチアゾール銀、2-メルカプトベンズイミダゾール銀、3-メルカプト-4-フェニル-1, 2, 4-トリアゾール銀、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラサイデン銀および 5-メチル-7-ヒドロキシ-1, 2, 3, 4, 6-ペンタサイデン銀などが挙げられる。

本発明の熱現像感光材料においては、必要に応じて感度の上昇や現像性の向上を目的として各種の有機銀塩を用いることができる。

本発明の熱現像感光材料に用いられる有機銀塩としては、特公昭 43-4921号、同 44-26582号、同 45-18416号、同 45-12700号、同 45-22185号、特開昭 49-52626号、同 52-31728号、同 52-137321号、同 52-141222号、同 53-36224号および同 53-37610号等の各公報ならびに米国特許第 3,330,633号、同第 3,794,496号、同第 4,105,451号、同第 4,123,274号、同第 4,168,980号等の各明細書中に記載されているような脂肪族カルボン酸の銀塩、例えばラウリン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、ステアリン酸銀、アラキドン酸銀、ベヘン酸銀、 $\alpha$ -(1-フェニルテトラゾールチオ)酢酸銀など、芳香族カルボン酸銀、例えば安息香酸銀、フタル酸銀など、特公昭 44-26582号、同 45-12700号、同 45-18416号、同 45-22185号、特開昭 52-31728号、同 52-137321号、特開昭 58-118638号、同 58-118639号等の各公報に記載されているよう

以上の有機銀塩のうちでもイミノ基の銀塩が好ましく、特にベンゾトリアゾール誘導体の銀塩、より好ましくはスルホベンゾトリアゾール誘導体の銀塩が好ましい。

本発明に用いられる有機銀塩は、単独でも或いは 2 種以上併用して用いてもよく、単独したものを適当な手段によりバインダー中に分散して使用に供してもよいし、また適当なバインダー中で銀塩を調製し、単離せずにそのまま使用に供してもよい。

該有機銀塩の使用量は、感光性ハロゲン化銀 1 モル当り 0.01 ～ 500 モルであることが好ましく、より好ましくは 0.1 モル～100 モルである。

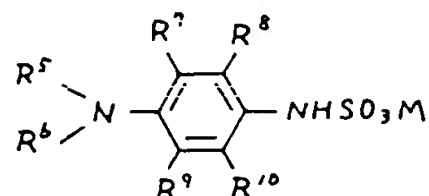
本発明の熱現像感光材料に用いられる還元剤は、熱現像感光材料の分野で通常用いられるものを用いることができ、例えば米国特許第 3,531,285号、同第 3,761,270号、同第 3,764,328号各明細書、また R D No. 12146、同 No. 15103、同 No. 15112 7 および特開昭 56-27132号公報等に記載の  $\alpha$ -フェニレンジアミン系および  $\alpha$ -アミノフェノール



系現像主薬、フッスフロアミドフェノール系およびスルホンアミドフェノール系現像主薬、またヒドラゾン系発色現像主薬が挙げられる。また、米国特許第 3,342,599号、同第 3,719,492号、特開昭 53-135628号、同 54-79035号等に記載されている発色現像主薬プレカーサー等も有利に用いることができる。

特に好ましい還元剤として、特開昭 56-146133号明細書に記載されている下記一般式〔4〕で表わされる還元剤が挙げられる。

一般式〔4〕



式中、 $R^5$  および  $R^6$  は水素原子、または置換基を有してもよい炭素原子数 1～30（好ましくは 1～4）のアルキル基を表わし、 $R^5$  と  $R^6$  とは同環して複素環を形成してもよい。 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  は水素原子、ハロゲン原子、ヒド

（例えば塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩等）が好ましく用いられる。

一方、上記一般式における第 4 級窒素を含む化合物としては、4 価の共有結合を有する窒素化合物の塩または水酸化物等が挙げられる。

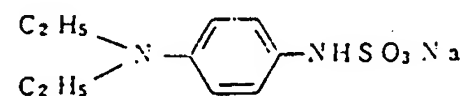
次に前記一般式〔4〕で示される還元剤の好ましい具体例を以下に示す。

以下余白

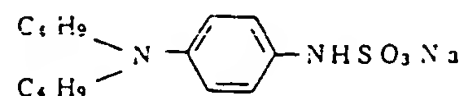
ロキシ基、アミノ基、アルコキシ基、アシルアミド基、スルホンアミド基、アルキルスルホンアミド基または置換基を有してもよい炭素原子数 1～30（好ましくは 1～4）のアルキル基を表わし、 $R^7$  と  $R^8$  および  $R^9$  と  $R^{10}$  はそれぞれ同環して複素環を形成してもよい。M はアルカリ金属原子、アンモニウム基、含窒素有機塩基または第 4 級窒素原子を含む化合物を表わす。

上記一般式〔4〕における含窒素有機塩基とは無機酸と塩を生成し得る塩基性を示す窒素原子を含む有機化合物であり、特に重要な有機塩基としてはアミン化合物が挙げられる。そして鎖状のアミン化合物としては第 1 級アミン、第 2 級アミン、第 3 級アミンなどが、また環状のアミン化合物としては典型的なヘテロ環式有機塩基の例として著名なピリジン、キノリン、ピペリジン、イミダゾール等が挙げられる。その他ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、アミジンなどの化合物も鎖状のアミンとして有用である。また含窒素有機塩基の塩としては上記のような有機塩基の無機酸塩

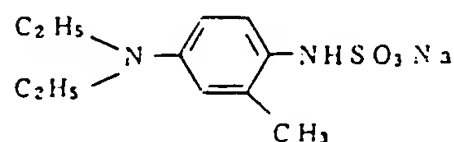
(R-1)



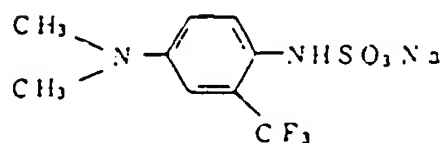
(R-2)



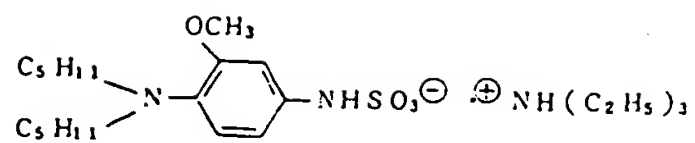
(R-3)



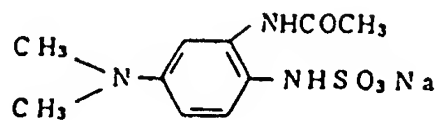
(R-4)



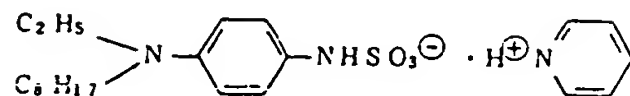
( R - 5 )



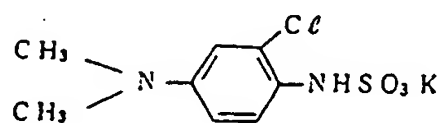
( R - 6 )



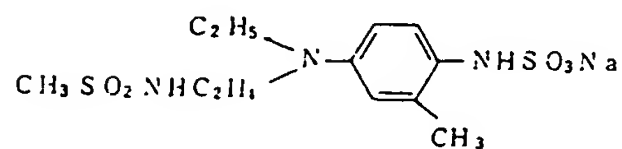
( R - 7 )



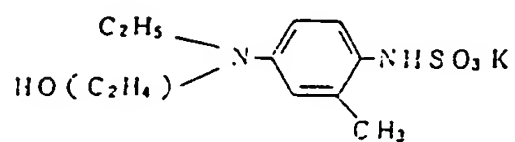
( R - 8 )



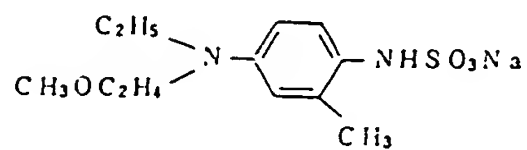
( R - 9 )



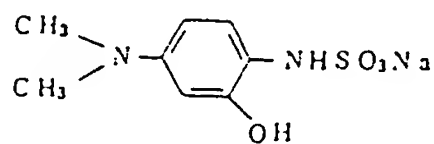
( R - 10 )



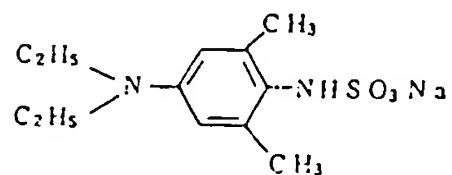
( R - 11 )



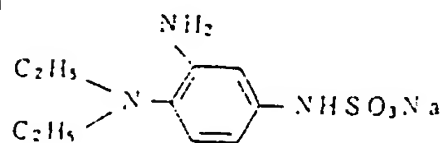
( R - 12 )

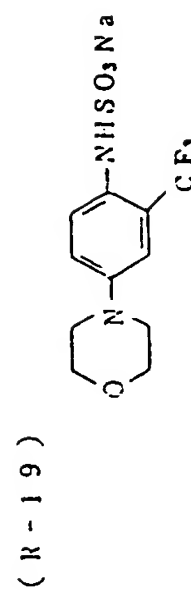
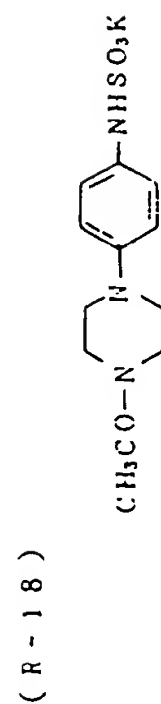
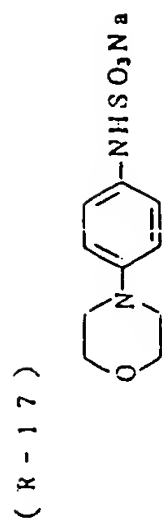
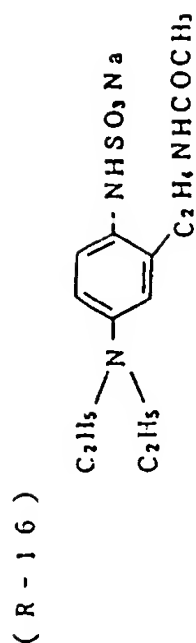
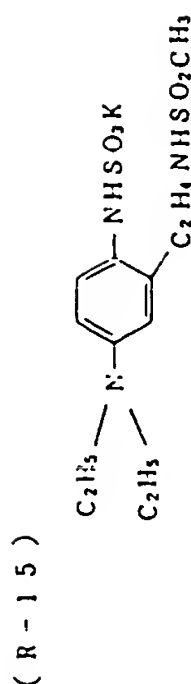


( R - 13 )

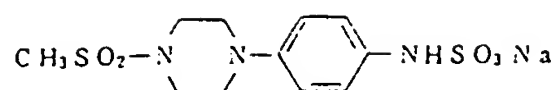


( R - 14 )

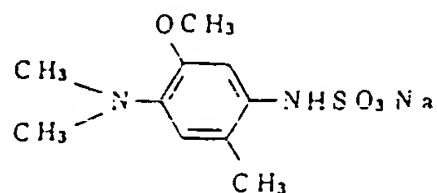




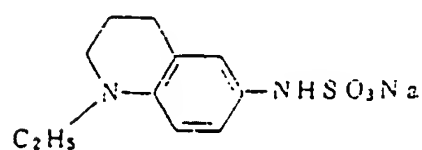
(R-20)



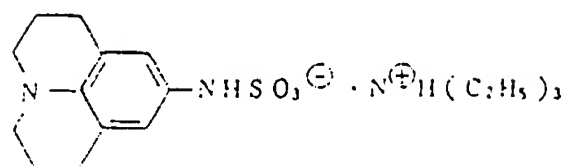
(R-21)



(R-22)



(R-23)



上記一般式〔4〕で表わされる還元剤は、公知の方法、例えばホイベン・ベイル、メソッデン・デル・オーガニッシェン・ヘミー、バンド X I / 2 (Houben - Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band X I / 2) 645-703頁に記載されている方法に従って合成できる。

その他以下に述べるような還元剤を用いることもできる。

例えば、フェノール類（例えば p-フェニルフェノール、p-メトキシフェノール、2, 6-ジ tert-ブチル-p-クレゾール、N-メチル-p-アミノフェノール等）、スルホンアミドフェノール類（例えば 4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2, 6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2, 6-ジブromo-4-(p-トルエンスルホンアミド)フェノール等）、またはポリヒドロキシベンゼン類（例えば ヒドロキノン、tert-ブチルヒドロキノン、2, 6-ジメチルヒドロキノン、クロロヒドロキノン、

カルボキシハイドロキノン、カテコール、3-カルボキシカテコール等)、ナフトール類(例えば $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、4-アミノナフトール、4-メトキシナフトール等)、ヒドロキシビナフチル類およびメチレンビスナフトール類[例えば1, 1'-ジヒドロキシ-2, 2'-ビナフチル、6, 6'-ジブromo-2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチル、6, 6'-ジニトロ-2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチル、4, 4'-ジメトキシ-1, 1'-ジヒドロキシ-2, 2'-ビナフチル、ビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタン等]、メチレンビスフェノール類[例えば1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 5, 5-トリメチルヘキサン、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)メタン、2, 6-メチレンビス(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-4-メチ

ルフェノール、 $\alpha$ -フェニル- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)メタン、 $\alpha$ -フェニル- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-メチルプロパン、1, 1, 5, 5-テトラキス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2, 4-エチルペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)プロパン等]、アスコルビン酸類、3-ピラゾリドン類、ピラゾロン類、ヒドラゾン類およびパラフェニレンジアミン類が挙げられる。

これら還元剤は単独、或いは2種以上組合せて用いることもできる。還元剤の使用量は、使用される感光性ハロゲン化銀の種類、有機酸銀塩の種類およびその他の添加剤の種類などに依存するが、

通常は感光性ハロゲン化銀1モルに対して0.01~1500モルの範囲であり、好ましくは0.1~200モルである。

本発明の熱現像感光材料に用いられるバインダーとしては、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、エチルセルロース、ポリメチルメタクリレート、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチンおよびフタル化ゼラチン等の合成或いは天然の高分子物質を1又は2以上組合せて用いることができる。特に、ゼラチンまたはその誘導体とポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等の親水性ポリマーとを併用することは好ましく、より好ましくは特開昭58-104249号に記載の以下の如きバインダーである。

このバインダーは、ゼラチン及びビニルピロリドン重合体を含むものである。ビニルピロリドン重合体はビニルピロリドンの均一重合体であるポリビニルピロリドンであってもよいし、ビニルピロリドンと共重合可能な他のモノマーの1又は2

以上との共重合体(クラフト共重合体を含む。)であってもよい。これらのポリマーはその重合度に関係なく用いることができる。ポリビニルピロリドンは置換ポリビニルピロリドンであってもよく、好ましいポリビニルピロリドンは分子量が

1,000~400,000のものである。ビニルピロリドンと共重合可能な他のモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸及びそのアルキルエステルの如き(メタ)アクリル酸エステル類、ビニルアルコール類、ビニルイミダゾール類、(メタ)アクリルアミド類、ビニルカルビノール類、ビニルアルキルエーテル類等のビニル系モノマー等が挙げられるが、組成比の少なくとも20%(重量%)、以下同じ)はポリビニルピロリドンであることが好ましい。かかる共重合体の好ましい例はその分子量が5,000~400,000のものである。

ゼラチンは石灰処理によるものでも酸処理によるものでよく、オセインゼラチン、ビッグスボンゼラチン、ハイドゼラチン又はこれらをエステル化、フェニルカルバモイル化等とした変性ゼラ

ゲンであってもよい。

上記バインダーにおいて、全バインダー層に対しゼラチンが10～90%であることが好ましく、より好ましくは20～60%であり、ビニルピロリドンが5～90%であることが好ましく、より好ましくは10～80%である。

上記バインダーは、他の高分子物質を含有してもよく、ゼラチン及び分子量1,000～400,000のポリビニルピロリドンと他の1又は2以上の高分子物質との混合物、ゼラチン及び分子量5,000～400,000のビニルピロリドン共重合体と他の1又は2以上の高分子物質との混合物が好ましい。用いられる他の高分子物質としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリビニルブチラール、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールエフテルや、或いはセルロース誘導体等のタンパク質や、デンプン、アラビアゴム等の多糖類のような天然物質が挙げられる。これらは0～85%、好ましくは0～70%含有されてもよい。

以上、より好ましくは150℃以上)であって加熱することによってバインダー中で溶解又は溶融する物質であって、好ましくは尿素誘導体(例えば、ジメチルウレア、ジエチルウレア、フェニルウレア等)、アミド誘導体(例えば、アセトアミド、ベンズアミド等)、多価アルコール類(例えば、1,5-ペンタンジオール、1,6-ペンタンジオール、1,2-シクロヘキサジオール、ペンタエリスリトール、トリメチロールエタン等)、又はポリエチレングリコール類が挙げられる。詳しい具体例としては、特開昭58-104249に記載されている。これらの熱溶剤は単独でも二種以上併用して用いてもよい。

本発明の熱現像感光材料には、上記各成分以外に必要に応じて各種添加剤を添加することができる。例えば現像促進剤としては、米国特許第3,220,340号、同第3,531,285号、同第4,012,260号、同第4,060,420号、同第4,088,496号、同第4,207,392号各明細書、R D N O. 15733、同N O. 15734、同N O. 15776、特開昭56-130745号、同56-1323

なお、上記ビニルピロリドン重合体は架橋ポリマーであってもよいが、この場合、支持体上に塗布した後に架橋させること(自然放置による架橋反応の進行の場合を含む)が好ましい。

バインダーの使用量は、通常一層当たり1㎡に対して0.05g～50gであり、好ましくは0.1g～10gである。

本発明の熱現像感光材料に用いられる支持体としては、例えばポリエチレンフィルム、セルロースアセテートフィルムおよびポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリ塩化ビニル等の合成プラスチックフィルム、並びに写真用原紙、印刷用紙、バライタ紙およびレジンコート紙等の紙支持体、並びに上記の合成プラスチックフィルムに反射層を設けた支持体等が挙げられる。

特に本発明の熱現像感光材料には各種の熱溶剤が添加されることが好ましい。本発明の熱溶剤とは熱現像および/または熱転写を促進する物質であればよく、好ましくは常温下では固体、半固体又は液体(好ましくは、常圧において沸点100℃

32号等に記載された尿素、グアニジウムトリクロアセテート等のアルカリ放出剤、特公昭45-12700号記載の有機酸、米国特許第3,667,959号記載の-CO-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-基を有する非水性極性溶媒化合物、米国特許第3,438,776号記載のメルトフォーマー、米国特許第3,666,477号、特開昭51-19525号に記載のポリアルキレングリコール類等がある。また色調剤としては、例えば特開昭46-4928号、同46-6077号、同49-5019号、同49-5020号、同49-91215号、同49-107727号、同50-2524号、同50-67132号、同50-67641号、同50-114217号、同52-33722号、同52-99813号、同53-1020号、同53-55115号、同53-76020号、同53-125014号、同54-156523号、同54-156524号、同54-156525号、同54-156526号、同55-4060号、同55-4061号、同55-32015号等の公報ならびに西独特許第2,140,406号、同第2,147,063号、同2,220,618号、米国特許第3,080,254号、同第3,847,612号、同第3,782,941号、同第3,994,732号、同第4,123,282号、同第4,201,582号等の各明細

前に記載されている化合物であるフタラジノン、フタルイミド、ピラソロン、キナゾリノン、N-ヒドロキシナフタルイミド、ベンツオキサジン、ナフトオキサジンジオン、2,3-ジヒドロフタラジンジオン、2,3-ジヒドロ-1,3-オキサジン-2,4-ジオン、オキシピリジン、アミノピリジン、ヒドロキシキノリン、アミノキノリン、イソカルボスチリル、スルホンアミド、2H-1,3-ベンゾチアジン-2,4-(3H)ジオン、ベンゾトリアジン、メルカプトトリアゾール、ジメルカプトテトラゼンペンタレン、フタル酸、ナフタル酸、フタルアミン酸等があり、これらの1つまたは、それ以上とイミダゾール化合物との混合物、またフタル酸、ナフタル酸等の酸または酸無水物の少なくとも1つおよびフタラジン化合物の混合物、さらには、フタラジンとマレイン酸、イタコン酸、キノリン酸、ゲンチジン酸等の組合せ等を挙げることができる。

また、特開昭 58-189628号、同 58-193460号公報に記載された、3-アミノ-5-メルカプト-

酸等)、或いはイオウ含有化合物(例えば、メルカプト化合物放出性化合物、チオウラシル、ジスルフィド、イオウ単体、メルカプト-1,2,4-トリアゾール、チアゾリンチオン、ポリスルフィド化合物等)、その他、オキサゾリン、1,2,4-トリアゾール、フタルイミド等の化合物が挙げられる。さらに別のカブリ防止剤として特開昭 59-111636号に記載されているチオール(好ましくはチオフェノール化合物)化合物も有効である。

また、他のカブリ防止剤としては、特開昭 59-56506号に記載のヒドロキノン誘導体(例えば、ジ- $\beta$ -オクチルヒドロキノン、ドデカニルヒドロキノン等)や特開昭 59-66380号に記載のヒドロキノン誘導体とベンゾトリアゾール誘導体(例えば、4-スルホベンゾトリアゾール、5-カルボキシベンゾトリアゾール等)との併用が好ましく用いることができる。

また安定剤として特に処理後のプリントアウト防止剤を同時に用いてもよく、例えば特開昭 48-45226号、同 50-119624号、同 50-120326号、同 53

1,2,4-トリアゾール類、3-アシルアミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール類も有効である。

またさらに、カブリ防止剤としては、例えば、特公昭 47-11113号、特開昭 49-90118号、同 49-10724号、同 49-97613号、同 50-101019号、同 49-130720号、同 50-123331号、同 51-47419号、同 51-57435号、同 51-78227号、同 51-104338号、同 53-19825号、同 53-20923号、同 51-50725号、同 51-3223号、同 51-42529号、同 51-81124号、同 54-51821号、同 55-93149号等の公報、ならびに英特許第 1,455,271号、米特許第 3,885,968号、同第 3,700,457号、同第 4,137,079号、同第 4,138,265号、西独特許第 2,617,907号等の各明細書に記載されている化合物である第2水銀塩、或いは酸化剤(例えば、N-ハロゲノアセトアミド、N-ハロゲノコハク酸イミド、過塩素酸およびその塩類、無機過酸化物、過硫酸塩等)、或いは、酸およびその塩(例えば、スルフィン酸、ラウリン酸リチウム、ロジン、ジテルペン酸、チオスルホン

-46020号公報等に記載のハロゲン化炭化水素類、具体的にはテトラブプロモタン、トリブプロモエタノール、2-ブプロモ-2-トリルアセトアミド、2-ブプロモ-2-トリルスルホニルアセトアミド、2-トリブプロモメチルスルホニルベンゾチアゾール、2,4-ビス(トリブプロモメチル)-6-メチルトリアジンなどがあげられる。

また特公昭 46-5393号、特開昭 50-54329号、同 50-77034号各公報記載のように含イオウ化合物を用いて後処理を行なってもよい。

さらには、米特許第 3,301,678号、同第 3,506,444号、同第 3,824,103号、同第 3,844,788号各明細書に記載のイソチウロニウム系スタビライザープレカーサー、また米特許第 3,669,670号、同第 4,012,260号、同第 4,060,420号明細書等に記載されたアクチベータースタビライザープレカーサー等を含むてもよい。

また、 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 等の水放出剤を用いてもよく、さらにまた、特開昭 56-132332号のように水を供給し熱処理を行な

ってもよい。

本発明の熱現像感光材料には、さらに上記成分以外に必要に応じて、分光増感染料、ハレーション防止染料、蛍光増白剤、硬膜剤、帯電防止剤、可塑剤、延展剤等各種の添加剤、塗布助剤等が添加される。

本発明の熱現像感光材料は、基本的には一つのハロゲン化銀乳剤層である感光剤中に(1)感光性ハロゲン化銀、(2)還元剤、(3)本発明の色素供与物質、(4)バインダーさらに必要に応じて(5)有機酸塩を含有することが好ましい。

しかし、これらは必ずしも単一の乳剤層中に含有させる必要はなく、例えば、感光性層を2層に分け、前記(1)、(2)、(4)、(5)の成分を一方側の感光性層に含有させ、この感光性層に隣接する他方側の層に本発明の高分子の色素供与物質(3)を含有せしめる等、相互に反応可能な状態であれば2以上の写真構成層に分けて含有せしめてもよい。

また、感光性層を例えば、高感度層と低感度層とした後、通常80℃～200℃、好ましくは120℃～170℃の温度範囲で、1秒間～180秒間、好ましくは1.5秒間～120秒間加熱されるだけで発色現像される。また、必要に応じて水不透過性材料を密着せしめて現像してもよく、或いは露光前に70℃～180℃の温度範囲で予備加熱を施してもよい。

本発明による熱現像感光材料には、種々の露光手段を用いることができる。潜像は可視光を含む総射線の画像状露光によって得られる。一般には通常のカラープリントに使用される光源、例えばタングステンランプ、水銀灯、キセノンランプ、レーザー光線、CRT光線等を光源として用うることができる。

加熱手段は、通常の熱現像感光材料に適用し得る方法がすべて利用でき、例えば加熱されたプロックないしプレートに接触させたり、熱ローラーや熱ドラムに接触させたり、高温の雰囲気中を通過させたり、あるいは高周波加熱を用いたり、さらには、本発明の感光材料中もしくは熱転写用受

等の2層以上に分割して設けてもよく、さらに他の感色性を異にする1または2以上の感光性層を有してもよいし、上塗り層、下塗り層、バックング層、中間層、或いはフィルター層等各種の写真構成層を有していてもよい。

本発明の熱現像感光層と同様、保護層、中間層、下塗り層、バック層、その他の写真構成層についてもそれぞれの塗布液を調製し、浸漬法、エアースプレー法、カーテン塗布法または米国特許第3,681,294号に記載のホッパー法等の各種の塗布法により感光材料を作成することができる。

更に必要ならば、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載されている方法によって2層またはそれ以上を同時に塗布することもできる。

本発明の熱現像感光材料の写真構成層に用いられる前記の成分は、支持体上に塗布され、塗布の厚みは、乾燥後1～1,000 $\mu$ mが好ましく、より好ましくは3～20 $\mu$ mである。

本発明の熱現像感光材料は、そのまま像は露光像層(要素)中に導電性層を設け、通電や強磁界によって生ずるジュール熱を利用することもできる。加熱パターンは特に制限されることはなく、あらかじめ予熱(プレヒート)した後、再度加熱する方法をはじめ、高温で短時間、あるいは低温で長時間、連続的に上昇、下降あるいは繰り返かし、さらには不連続加熱も可能ではあるが、簡便なパターンが好ましい。また露光と加熱が同時に進行する方式であってもよい。

本発明に用いられる受像部材は、熱現像により放出乃至形成された色素を受容する機能を有すればよく、色素拡散転写型感光材料に用いられる媒染剤や特開昭57-207250号等に記載されたガラス転移温度が40℃以上、250℃以下の耐熱性有機高分子物質で形成されることが好ましい。

前記媒染剤の具体的な例としては、含窒素二級、三級アミン類、含窒素複素環化合物、これらの四級カチオン性化合物、米国特許第2,548,564号、同2,484,430号、同3,148,961号、同3,756,614号に開示されているビニルピリジンポリマーおよ

びビニルピリジニウムカチオンポリマー、米国特許第 2,675,316号に開示されているジアルキルアミノ基を含むポリマー、米国特許第 2,882,156号に開示されているアミノグアニジン誘導体、特開昭54-137333号に記載の共有結合性の反応性ポリマー、米国特許第 3,625,694号、同 3,859,096号、英国特許第 1,277,453号、同 2,011,012号に開示されているゼラチンなどと架橋可能な媒染剤、米国特許第 3,958,995号、同 2,721,852号、同 2,798,063号に開示されている水性ゾル型媒染剤、特開昭50-61228号に開示されている水不溶性媒染剤、米国特許第 3,788,855号、西独特許出願(O L S)第 2,843,320号、特開昭53-30328号、同 52-155528号、同 53-125号、同 53-1024号、同 54-74430号、同 54-124726号、同 55-22766号、米国特許第 3,642,482号、同 3,488,706号、同 3,557,966号、同 3,271,147号、同 3,271,148号、特公昭55-29418号、同 56-36414号、同 57-12139号、R D 12045(1974年)に開示されている各種媒染剤をあげることができる。

ロニトリル、ポリ-N, N-ジメチルアクリルアミド、p-シアノフェニル基、ペンタクロロフェニル基および2, 4-ジクロロフェニル基をもつポリアクリレート、ポリアクリルクロロアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリプロピルメタクリレート、ポリイソプロピルメタクリレート、ポリイソブチルメタクリレート、ポリ-tert-ブチルメタクリレート、ポリシクロヘキシルメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリ-2-シアノ-エチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル類、ポリスルホン、ビスフェノールAポリカーボネート等のポリカーボネート類、ポリアンヒドライド、ポリアミド類並びにセルロースアセテート類等があげられる。また、ポリマー・ハンドブック第2版(Polymer Handbook 2nd ed.), ジェイ・ブランドラップ、イー・エイチ・インマーグット編(J. Brandrup, E. H. Immergut 編), ジョン・ウイリー・アンド・サンズ出版(John

特に有用な媒染剤はアンモニウム塩を含むポリマーで、米国特許第 3,709,690号に記載の四級アミノ基を含むポリマーである。アンモニウム塩を含むポリマーとしては、例えばポリスチレン-コ-N, N, N-トリ-n-ヘキシル-N-ビニルベンジルアンモニウムクロライドで、スチレンとビニルベンジルアンモニウムクロライドの比率は、1:4~4:1、好ましくは1:1である。

典型的な色素拡散転写用の受像層はアンモニウム塩を含むポリマーをゼラチンと混合して支持体上に塗布することにより得られる。

前記耐熱性有機高分子物質の例としては、分子量2,000~85,000のポリスチレン、炭素数4以下の置換基をもつポリスチレン誘導体、ポリビニルシクロヘキサン、ポリビニルベンゼン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルカルバゾル、ポリアリルベンゼン、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマールおよびポリビニルブチラールなどのポリアセタール類、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、ポリ三塩化フッ化エチレン、ポリアクリ

Wiley & Sons)に記載されているガラス転移温度40℃以上の合成ポリマーも有用である。これらの高分子物質は、単独で用いられても、また複数以上を組み合わせて共重合体として用いてもよい。

特に有用なポリマーとしては、トリアセテート、ジアセテートなどのセルロースアセテート、ヘプタメチレンジアミンとテレフタル酸、フルオレンジプロピルアミンとアジピン酸、ヘキサメチレンジアミンとジフェン酸、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸などの組み合わせによるポリアミド、ジエチレングリコールとジフェニルカルボン酸、ビス-p-カルボキシフェノキシブタンとエチレングリコールなどの組み合わせによるポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、塩化ビニルがあげられる。これらのポリマーは改質されたものであってもよい。たとえば、シクロヘキサンジメタノール、イソフタル酸、メトキシポリエチレン-グリコール、1, 2-ジカルボメトキシ-4-ベンゼンスルホン酸などを改質剤として用いたポリエチレンテレフタレートも有効で



ある。これらのうち特に好ましくは、特願明58-97907号に記載のポリ塩化ビニルよりなる層及び特願昭58-128600号に記載のポリカーボネートと可塑剤よりなる層が挙げられる。

上記のポリマーは適当な溶剤に溶かして支持体上に塗布して受像層とするか、あるいは上記ポリマーより成るフィルム状受像層を支持体にラミネートして用いられるか、または支持体上に塗布することなく、上記ポリマーより成る部材（例えばフィルム）単独で受像層を構成すること（受像層支持体兼用型）もできる。

さらに受像層としては、透明支持体上の受像層の上にゼラチン分散した二酸化チタン等を含む不透明化層（反射性層）を設けて構成することもできる。この不透明化層は、転写色画像を受像層の透明支持体側から見ることにより反射型の色像が得られる。

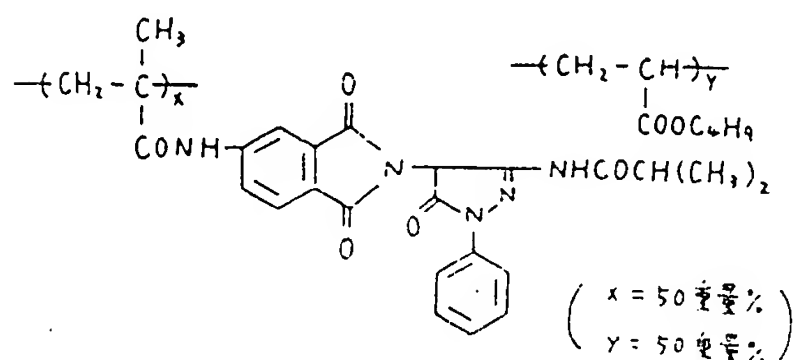
以下余白

のポリ塩化ビニルを塗設した受像部材の受像層面と前記露光済感光材料の塗布面とを重ね合わせて、150℃で1分間熱現像を行ない、受像部材を剥がして受像部材上にマゼンタの転写画像を得た。得られた転写画像の最高反射濃度（ $D_{max}$ ）およびカブリ（ $D_{min}$ ）を表-1に示す。

#### 比較例1

実施例1の感光材料において、本発明の色素供与物質（1）に代えて下記比較ポリマーPM-1を用いて、実施例1と同様に感光材料を作成し、実施例1と同様の熱現像を行なった。結果を表-1に示す。

（比較ポリマーPM-1）



#### 実施例1

例示色素供与物質（1）（重畳平均分子量  $M_w = 4,800$ ）470mg を酢酸エチル 2.1cc に溶解した。この溶液を界面活性剤を含む 2.5%ゼラチン水溶液 3cc と混合し、水を加えて 6.5cc とした後、ホモジナイザーで分散し、色素供与物質の分散液を得た。

上記分散液 6.5cc を 450mg のポリビニルピロリドン（平均分子量 30,000）および 1,5-ペンタジオール 500mg を含む水 3.5cc と混合し、前記例示還元剤（R-3）200mg を加えた後、3%のクエン酸で pH を 5.5 とした。この分散液に平均粒径  $0.1\mu m$  の沃臭化銀乳剤を銀に換算して  $1 \times 10^{-3}$  モル添加（ゼラチン 85mg 含有）し、水を加えて 15cc に仕上げた後、ポリエチレンテレフタレート支持体上に乾燥膜厚が  $8\mu m$  となるようにワイヤーバーにて塗布し感光層を塗設した。

得られた感光材料を乾燥後、16,000 C M S の白色露光をステップウェッジを通して与えた。

次いで、別にバライタ紙上に受像層材料として

表-1

試料 No.		添加量	還元剤	$D_{max}$	$D_{min}$
1	例示化合物 No. (1)	327mg	R-3	0.78	0.03
2	比較ポリマー PM-1	470mg	R-3	0.67	0.07

以下余白

表-1から明らかなように、有機銀塩を用いない熱現像感光材料において、本発明の色素供与物質を用いた試料では、比較試料に比べて添加量が少ないにもかかわらず $D_{max}$ が大きく、 $D_{min}$ が小さいことがわかる。

#### 実施例2

##### [4-スルホベンゾトリアゾール銀の調製]

24gの4-スルホベンゾトリアゾール及び4gの水酸化ナトリウムをエタノール-水(1:1)混合液300mlに加え溶解した。この溶液に5規定の硝酸銀溶液20mlを滴下した。この際5規定の水酸化ナトリウム溶液も同時に滴下し、pHを7~8に維持した。この溶液を1時間室温で攪拌した後、水で400mlに仕上げて4-スルホベンゾトリアゾールを20%過剰に含む4-スルホベンゾトリアゾール銀溶液を調製した。

##### [感光材料の作成]

実施例-1と同様の色素供与物質(1)327mgおよび1,4-ジオクチルハイドロキノン30mgを酢酸エチル2.1ccに溶解した。この溶液を界面

およびカブリ( $D_{min}$ )を表-2に示す。

#### 実施例3

実施例2の感光材料において、本発明の色素供与物質(1)を表-2に示す色素供与物質である例示化合物(10)、(22)、(34)に代えた以外は実施例2と同様の熱現像感光材料を作成し、実施例2と同様の熱現像を行ない受像部材上にマゼンタの転写画像を得た。得られた転写画像濃度の結果を併せて表-2に示す。

#### 実施例4

実施例2の感光材料において、還元剤R-3を表-2に示す還元剤R-1、R-9に代えた以外は、実施例2と同様の感光材料を作成し、実施例2と同様の露光、熱現像を行ないマゼンタの転写画像を得た。得られた転写画像濃度の結果を併せて表-2に示す。

#### 比較例2

実施例2の感光材料において、色素供与物質(1)を前記比較ポリマーPM-1および下記比較ポリマーPM-2に代えた以外は、実施例2と

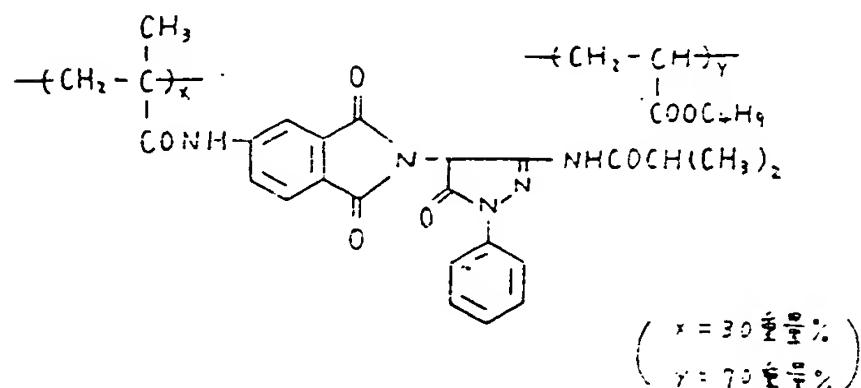
活性剤を含む2.5%ゼラチン水溶液3ccと混合し、水を加えて6.5ccとした後、ホモジナイザーで分散し、色素供与物質の分散液を得た。

上記の4-スルホベンゾトリアゾール銀溶液4mlと色素供与物質の分散液6ccを混合し、さらにポリビニルピロリドン(平均分子量30,000)450mg、ペンタエリスリトール120mg、1,5-ペンタジオール420mgおよび実施例1で用いたと同様の還元剤(R-3)200mgを加えた後、3%のクエン酸でpHを5.5とした。この分散液に平均粒径0.05 $\mu$ mの沃臭化銀乳剤を銀に換算して $3 \times 10^{-4}$ モル添加(ゼラチン75mg含有)し、水を加えて14mlに仕上げた後、ポリエチレンテフタレート支持体上に乾燥膜厚が8 $\mu$ mとなるようワイヤーバーにて塗布して感光層を塗設した。

得られた感光材料を乾燥後、32,000CMSの白色露光をステップウェッジを通して与えた後、実施例-1と同様の受像部材に同様の条件で熱現像を行ない、受像部材上にマゼンタの転写画像を得た。得られた転写画像の最高反射濃度( $D_{max}$ )

同様の感光材料を作成し、実施例2と同様の熱現像を行ない受像部材上にマゼンタの転写画像を得た。

(比較ポリマーPM-2)



以下余白

表-2

試料 No.	例示化合物No.	添加量	還元剤	D <sub>max</sub>	D <sub>min</sub>
3	(1)	327mg	R-3	1.68	0.05
4	(10)	348mg	R-3	1.72	0.04
5	(22)	373mg	R-3	1.71	0.06
6	(34)	337mg	R-3	1.82	0.10
7	(1)	327mg	R-1	1.66	0.04
8	(1)	327mg	R-9	1.60	0.04
9	PM-1	470mg	R-3	1.77	0.12
10	PM-2	788mg	R-3	1.65	0.15

以下余白

表-2の結果から明らかなように、本発明の色素供与物質を用いた熱現像感光材料においては、試料No.3、4、5では、比較の試料No.9に比べて、添加量が少ないにもかかわらず、D<sub>max</sub>が同程度で、D<sub>(min)</sub>が極めて小さく熱現像によるカブリの発生が改良されていることが判る。

また、本発明の色素供与物質のうち、繰り返し単位を有さない分子量の比較的小さな色素供与物質を用いた試料No.6で、D<sub>(max)</sub>は比較ポリマーを用いた比較の試料No.9、No.10より高く得られているうえにD<sub>(min)</sub>は小さく、拡散性色素の生成効率が良いことから画像濃度が高く維持されてかつ熱カブリが小さくなっており、改良されていることが判る。

更に、熱現像に直接影響のある還元剤を換えても、試料No.7、No.8ではD<sub>(min)</sub>が低く、本発明の色素供与物質では、いずれも拡散性色素の生成効率が良いことから熱カブリが極めて小さく、改良されていることが判る。